

**Oberflächenchemische und tribochemische
Untersuchungen an neuartigen
Umformhilfsmitteln für feuerverzinkte
Stahloberflächen**

Dissertation
eingereicht zur Erlangung
des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

vorgelegt von

Christian Timma

(geb. in Goch)

Institut für Physikalische Chemie
der Universität Duisburg-Essen

2017

Diese Promotionsarbeit entstand im Zeitraum von 2013 bis 2017 im Direktionsbereich Technologie & Innovation der thyssenkrupp Steel Europe AG in Kooperation mit dem Institut für Physikalische Chemie an der Universität Duisburg-Essen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. Christian Mayer.

Tag der Disputation: 15.05.2017

Erstgutachter:	Herr Prof. Dr. rer. nat. Christian Mayer
Zweitgutachter:	Herr Prof. Dr. rer. nat. Jochen S. Gutmann
Vorsitzender:	Herr Prof. Dr. rer. nat. Torsten C. Schmidt

‘Der Akademikergeist neigt immer dazu, an einmal aufgenommenen Meinungen festzuhalten und sich dabei als Hüter der Wahrheit vorzukommen.’

Claude-Henri de Saint-Simon

...für Lisa

Abstract

In this work novel solid tribological layers for hot-dip-galvanized steel sheets are described and characterized. New systems based on ammonium sulfate and nanocrystalline ZnO are characterized by different surface analytical and tribological methods.

In the first part of this work a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -based layer is deposited on conventional (Zn-Al alloy-) hot-dip-galvanized steel sheets. The substrate is coated with a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -solution in a conventional roll coating method. Surface analytical investigations revealed a formation of ammonium zinc sulfate $((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ on the surface during the coating procedure. Tribological tests in a Pin-on-Disc setup revealed a magnificent friction reduction under oil-like lubrication. Under dry conditions, no friction reduction was obtained.

In the second part of this work nanocrystalline ZnO layers are synthesized on the surface of Zn-Al and Zn-Al-Mg coated steel sheets. Therefor an aqueous solution method was used. On Zn-Al coated steel sheets, no friction reduction was obtained when a nanocrystalline ZnO layer was deposited on the samples. For the first time, ZnO nanocrystals were grown on Zn-Al-Mg coated steel sheets. Zn-Al-Mg samples coated with a nanocrystalline ZnO layer showed lower friction coefficients than uncoated specimen.

keywords

solid lubricant, hot-dip galvanized steel, sulfate-based coating, nanocrystalline ZnO, confocal Raman microscopy

Zusammenfassung

In dieser Ausarbeitung werden die oberflächenchemischen und tribochemischen Eigenschaften neuartiger Umformhilfsmittel für dressierte feuerverzinkte Stahloberflächen untersucht. Umformhilfsmittel stellen eine tribologische Beschichtung dar, die auf das verzinkte Feinblech aufgebracht wird, um Reibung und Verschleiß während einer Umformung zu vermindern.

Im ersten Teil der Arbeit wird eine Beschichtung auf Basis von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ betrachtet. Diese wird über eine wässrige $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung auf das verzinkte Feinblech aufgebracht, wobei eine grenzflächennahe Reaktion der Lösung mit der Substratoberfläche zu Ammoniumzinksulfat $((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ zu beobachten ist. Mithilfe Raman-spektroskopischer Flächenscans kann gezeigt werden, dass die Dressierstruktur die Verteilung der Beschichtung auf der Oberfläche maßgeblich beeinflusst und das Ammoniumzinksulfat hauptsächlich in den dressierten Bereichen der Oberfläche wiederzufinden ist. Pin-on-Disk Untersuchungen zeigen, dass die Sulfat-Beschichtung eine Reibungs- und Verschleißminderung bewirkt.

Neben der Sulfat-Beschichtung wurde ebenfalls ein Umformhilfsmittel auf Basis von nanoskaligem Zinkoxid (*Nano-ZnO*) für Zn-Al und Zn-Al-Mg überzogenes Feinblech untersucht. Aufgebracht wurde die Beschichtung mithilfe eines Tauchverfahrens in einer Lösung aus Zinknitrat und Hexamethylentetramin. Zn-Al Substrate, die mit Nano-ZnO beschichtet sind, weisen dabei eine höhere Reibung und Verschleiß als unbeschichtete Substrate auf. Auf Zn-Al-Mg Substraten dagegen wurde die Reibung und der Verschleiß durch die Beschichtung vermindert.

Schlagworte

Umformhilfsmittel, Festschmierstoff, Feuerverzinktes Feinblech, Sulfat-basierte Beschichtung, nanoskaliges Zinkoxid, konfokale Raman-Mikroskopie

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Hintergrund	1
1.2	Zielsetzung	3
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Verzinkte Stahlüberzüge	5
2.1.1	Zn-Al Überzüge	5
2.1.2	Zn-Al-Mg Überzüge	8
2.2	Grundlagen der Tribologie	10
2.2.1	Definition	10
2.2.2	Tribologisches System	11
2.2.3	Reibung und Reibungsmechanismen	13
2.2.4	Verschleiß	17
2.2.5	Pin-on-Disk Tribometer	20
2.3	Umformhilfsmittel für verzinkte Stahloberflächen	23
2.3.1	Phosphatierung zur Reibungsminderung	23
2.3.2	Alternative Umformhilfsmittel	25
2.3.2.1	Sulfat-basierte tribologische Beschichtungen	25
2.3.2.2	Nano-ZnO als tribologische Beschichtung	28
2.4	Oberflächenanalytische Methoden	29
2.4.1	Konfokale Raman-Mikroskopie (CRM)	29
2.4.2	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	33
2.4.3	Röntgendiffraktometrie (XRD)	34
2.5	Mikroskopische Methoden	36

2.5.1	Konfokale 3D-Mikroskopie	36
2.5.2	Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie (FE-REM/EDX)	37
3	Material und Methoden	41
3.1	Verwendete Substrate	41
3.2	Probenpräparation	43
3.2.1	Sulfat-basierte Beschichtung	43
3.2.2	Synthese der nanoskaligen Zinkoxid-Beschichtung	45
3.3	Verwendete Chemikalien	47
3.4	Parameter der Analysemethoden	47
3.4.1	Konfokale Raman-Mikroskopie	47
3.4.2	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	48
3.4.3	Rasterelektronenmikroskopie	48
3.4.4	Konfokale Mikroskopie	48
3.4.5	Röntgendiffraktometrie	49
3.4.6	Pin-on-Disk Tribometer	49
4	Ergebnisse und Diskussion	51
4.1	Sulfat-basierte Umformhilfsmittel	51
4.1.1	Allgemeines	51
4.1.2	Charakterisierung der Beschichtung	52
4.1.2.1	XPS-Untersuchungen	53
4.1.2.2	Raman-spektroskopische Untersuchung	57
4.1.2.3	Röntgendiffraktometrische Untersuchung	60
4.1.2.4	Reaktionsmechanismus	61
4.1.3	Verteilung der Beschichtung auf der Substratoberfläche	62
4.1.4	Oberflächenmorphologie der Beschichtung	68
4.1.5	Reibverhalten im Pin-on-Disk Tribometer	69
4.1.5.1	Reibverhalten unter trockenen Bedingungen	70
4.1.5.2	Reibverhalten unter zusätzlicher Beölung	73
4.1.5.3	Zusammenfassung der Reibuntersuchungen	75
4.1.6	Untersuchung des Tribofilms	77

Inhaltsverzeichnis

4.1.6.1	Zusammensetzung des Schmierfilms	77
4.1.6.2	Morphologie des Tribofilms	79
4.1.6.3	Untersuchung der Verschleißkalotte	82
4.1.7	Zusammenfassung	86
4.2	Nanoskalige Zinkoxide als Umformhilfsmittel	88
4.2.1	Allgemeines	88
4.2.2	Untersuchung der Substrate nach Entölung und alkalischer Reinigung	90
4.2.3	Nano-ZnO auf Zn-Al Feinblech	93
4.2.3.1	Kristallstruktur der Beschichtung	93
4.2.3.2	Morphologie der Beschichtung	96
4.2.3.3	Reibverhalten im Pin-on-Disk Tribometer	98
4.2.3.4	Untersuchung der Reibspur	101
4.2.3.5	Einfluss der Kristallmorphologie auf den Reibwert	103
4.2.3.6	Schlussfolgerung	106
4.2.4	Nano-ZnO auf Zn-Al-Mg Feinblech	107
4.2.4.1	Kristallstruktur der Beschichtung	107
4.2.4.2	Verteilung des Nano-ZnO auf der Oberfläche . . .	109
4.2.4.3	Morphologie der Beschichtung	113
4.2.4.4	Reibverhalten im Pin-on-Disk Tribometer	115
4.2.4.5	Untersuchung der Tribofilmbildung	117
4.2.4.6	Einfluss des Nano-ZnO auf den Verschleiß	119
4.2.4.7	Schlussfolgerung	120
4.2.5	Zusammenfassung	121
5	Zusammenfassung und Fazit	125
6	Literaturverzeichnis	131
	Abbildungsverzeichnis	148
	Tabellenverzeichnis	150
	Abkürzungsverzeichnis	151

Inhaltsverzeichnis

Veröffentlichungen, Vorträge und Patente	153
Danksagung	155
Selbstverpflichtungserklärung	157
Lebenslauf	159

1 Einleitung

1.1 Hintergrund

Die Kontrolle von Reibung und Verschleiß in technischen Anwendungen stellt Wissenschaftler und Ingenieure auch noch in der heutigen Zeit vor große Herausforderungen. Der Einsatz von Schmierstoffen zur Reibungs- und Verschleißminderung ist daher aus der heutigen Zeit nicht mehr wegzudenken. Besonders in technischen Bereichen mit hohen Qualitätsansprüchen an die Oberfläche eines Werkstücks ist eine Kontrolle der Reibung und des Verschleißes wichtig. Unerwünschte Folgen von Reibung sind oftmals Risse und Fehler auf der Oberfläche, welche die Oberflächengüte und -qualität eines Werkstücks nachhaltig vermindern. So werden vor allem an das optische Erscheinungsbild von verzinktem Feinblech, welches u.a. im Karosseriebau in der Automobilindustrie verwendet wird, hohe Qualitätsanforderungen gestellt. Das verzinkte Feinblech durchläuft in der Herstellung und Produktion von Kraftfahrzeugen eine Reihe komplexer Umformprozesse. Eine Beschädigung des Zinküberzugs ist dabei unbedingt zu vermeiden, um die optische Qualität der Karosserieoberfläche und die Wirkung der Zinkschicht als Korrosionsschutz nicht zu beeinträchtigen.

Die Zinkbeschichtung dient in erster Linie als korrosionsschützende Schicht, um die Stand- und Lebenszeit von Kraftfahrzeugen zu verlängern. Im Falle eines korrosiven Angriffs opfert sich zunächst die Zinkschicht und schützt somit das darunter befind-

1 Einleitung

liche Eisen. Zinküberzüge können aufgrund ihrer geringen Härte und Scherfestigkeit während einer Umformung jedoch rasch beschädigt werden, wodurch die Schutz- und Qualitätseigenschaften des Feinblechs beeinträchtigt werden [1]. Die Applikation eines Schmiermittels (Umformhilfsmittel), welches die Umformung erleichtert bzw. verbessert, ist daher notwendig. Ein Umformhilfsmittel stellt dabei eine zusätzliche Beschichtung dar, die auf das verzinkte Feinblech aufgebracht wird und Reibung bzw. Verschleiß während einer tribologischen Beanspruchung vermindern soll.

Im Karosseriebau, speziell im automobilen Außenhautbereich, wird derzeit hauptsächlich auf elektrolytisch verzinkten Stahl zurückgegriffen, bei dem der Zinküberzug durch einen elektrochemischen Prozess auf der Stahloberfläche abgeschieden wird. Die Reibungs- und Verschleißminderung dieser Feinbleche in der Automobilproduktion erfolgt hauptsächlich durch eine vorherige Phosphatierung. Hierbei wird eine nicht-metallische Konversionsschicht (bestehend aus Zinkphosphat) auf der Oberfläche erzeugt. Diese sogenannte Vorphosphatierung erfolgt nach der Verzinkung des Materials beim Stahlerzeuger. An dieser Stelle sei erwähnt, dass noch eine weitere Phosphatierung (Rephosphatierung) kurz vor der Lackierung beim Automobilhersteller (also nach der Umformung) erfolgt. Diese wird vorrangig angewandt, um eine ausreichende Adhäsion nachfolgend aufgetragener organischer Beschichtungen zum Feinblech zu ermöglichen. Die Rephosphatierung ist jedoch nicht Teil dieser Ausarbeitung.

Insgesamt ist der Phosphatierprozess aufgrund anfallender Phosphat- und schwermetallhaltiger Abfälle ökologisch und ökonomisch bedenklich. Hier müssen z.T. aufwendige und kostenintensive Aufarbeitungsschritte erfolgen [2]. Aus diesen Gründen wird intensiv nach alternativen Beschichtungen gesucht, um die Umformung verzinkter Stahlgüten zu verbessern.

Zeitgleich findet in der Automobilbranche ein vermehrter Einsatz von feuerverzinkten statt elektrolytisch verzinkten Stahlsubstraten statt. Grund hierfür sind die geringeren Kosten der Feuerverzinkung für die Stahlerzeuger gegenüber der elektrolytischen Verzinkung bei einer gleichzeitig steigenden Anzahl von produzierten Kraftfahrzeugen in den letzten Jahren [3, 4]. Bis 2018 ist eine weltweite Produktion von 100 Millionen Fahrzeugen pro Jahr prognostiziert, wobei derzeit ca. 90 Millio-

nen Fahrzeugen pro Jahr hergestellt werden [5]. Die Feuerverzinkung erlaubt die einfachere Herstellung vergleichbarer Schichtdicken des Zinküberzug wie bei einer elektrolytischen Verzinkung und insgesamt eine kostengünstigere Produktion von verzinktem Feinblech. Im Zuge dieser Umstellung auf die neue Werkstoffoberfläche wird nach möglichen Umformhilfsmitteln für feuerverzinkte Stahloberflächen gesucht.

1.2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Ausarbeitung werden zwei neuartige Umformhilfsmittel für feuerverzinkte Stahloberflächen untersucht. Ziel dabei ist die Charakterisierung der oberflächenchemischen Eigenschaften dieser Beschichtungen, deren Beschichtungsverhalten und letztlich das Verhalten während einer tribologischen Beanspruchung.

Im ersten Teil dieser Arbeit steht dabei eine tribologische Beschichtung auf Basis von Ammoniumsulfat - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - im Fokus. Sulfat-basierte Schichten erwiesen sich bereits in früheren Studien als mögliche Beschichtung, um Reibung und Verschleiß während einer tribologischen Beanspruchung zu vermindern [6, 7]. So zeigen verschiedene Patente bzw. Patentanmeldungen aus den letzten Jahren, dass sulfathaltige Beschichtungen auch zur Verbesserung der Umformung verzinkter Feinbleche verwendet werden können [8–10]. Eine akademische Betrachtung der oberflächenchemischen und tribochemischen Eigenschaften dieser Beschichtungen wurde bisher nicht durchgeführt. Die Beschichtung des feuerverzinkten Feinblechs erfolgt über eine $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -haltige Lösung. Dabei ergeben sich im Hinblick auf diese Beschichtung und dem Beschichtungsverfahren folgende Fragestellungen, die im Fokus dieses Kapitels stehen sollen:

- Welche Reaktionen treten womöglich zwischen der Applikationslösung und dem Zinküberzug während der Beschichtung auf?
- Wie ist die Verteilung der Beschichtung auf dem Substrat?
- Zeigt die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -basierte Beschichtung eine tribologische Wirksamkeit auf dem feuerverzinkten Feinblech und welchen Einfluss hat eine zusätzliche

1 Einleitung

Beölung des Materials?

- Welchen Einfluss übt das Schichtgewicht des Umformhilfsmittels auf die tribologischen Eigenschaften aus?
- Welche Zusammensetzung und Morphologie besitzt der tribologisch aktive Film (Tribofilm)?

Im zweiten Teil dieser Arbeit steht ein Umformhilfsmittel auf Basis von nanoskaligem Zinkoxid (Nano-ZnO) im Fokus. Diese wird (anders als bei der oben genannten Sulfat-haltigen Beschichtung) über ein nasschemisches Tauchverfahren auf das feuerverzinkte Substrat aufgebracht. Bereits in früheren Studien konnte die reibungs- und verschleißmindernde Eigenschaft von ZnO Beschichtungen auf verschiedenen Substraten gezeigt werden [11–14]. In diesem Kapitel werden dabei erstmals die tribologischen und tribochemischen Eigenschaften von Nano-ZnO auf verzinkten Oberflächen untersucht.

- Welchen Einfluss hat die Phasenzusammensetzung des metallischen Überzugs und die daraus resultierende oxidische Oberflächenzusammensetzung auf die Beschichtung mit Nano-ZnO?
- Wie ist die Verteilung der Beschichtung auf dem jeweiligen Substrat und welche Kristallmorphologie lässt sich feststellen?
- Welchen Einfluss übt die Morphologie der Schicht auf die tribologischen Eigenschaften aus?
- Welche Unterschiede im tribologischen Verhalten des Nano-ZnO sind in Abhängigkeit des metallischen Überzugs feststellbar?

Die Untersuchung der oben genannten Fragestellungen erfolgt über verschiedene komplementäre oberflächenanalytische Methoden (z.B. Röntgenphotoelektronenspektroskopie - XPS -, konfokale Raman-Mikroskopie - CRM -). Die tribologischen Untersuchungen finden in einem Pin-on-Disk Tribometer statt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Verzinkte Stahlüberzüge

2.1.1 Zn-Al Überzüge

Zinklegierungen und Zinklegierungsüberzüge werden bereits seit vielen Jahren für die Oberflächenbehandlung verschiedenster Stahlsorten verwendet. Der Einsatz verzinkter Stahlgüten besonders im Automobilbereich (z.B. für die Außenhaut der Karosserie) ist den korrosionsverbessernden Eigenschaften des Zinküberzugs zuzuschreiben, da so die Stand- und Lebensdauer von Kraftfahrzeugen entschieden verlängert werden kann [15]. Der Grundwerkstoff des Stahlfeinblechs wird dabei sowohl passiv als auch aktiv durch den Zinküberzug geschützt. Der passive Korrosionsschutz basiert auf einer Barrierewirkung der Zinkschicht, wodurch der direkte Kontakt des Grundsubstrats (Eisen) zum korrosiven Medium verhindert wird. Der aktive (kathodische) Korrosionsschutz wird durch die präferentielle Auflösung des unedleren Zink (Redoxpotential, $E_0 = -0,76$) gegenüber Eisen ($E_0 = 0,77$) im Falle einer Korrosion gewährleistet. Das Zink fungiert in diesem Fall als Opferanode und der Grundwerkstoff bleibt damit selbst bei direktem Kontakt mit einem korrosiven Medium intakt.

Verschiedene Verfahren werden heutzutage eingesetzt, um Stahlgüten zu verzinken.

2 Theoretische Grundlagen

Zu den am häufigsten verwendeten Methoden zählen die elektrolytische Verzinkung und die Feuerverzinkung. Bei der elektrolytischen Verzinkung wird das Feinblech in einem entsprechenden Elektrolyten (z.B. ZnSO_4) beschichtet. Beim Feuerverzinken dagegen wird das Stahlband durch Eintauchen in eine Zinkschmelze mit einer Zinkschicht belegt. In der vorliegenden Ausarbeitung wird ausschließlich feuerverzinktes Material (vorgesehen für den Einsatz in der Automobilaußenhaut) verwendet. Daher wird im Folgenden das Schmelztauchverfahren näher erläutert.

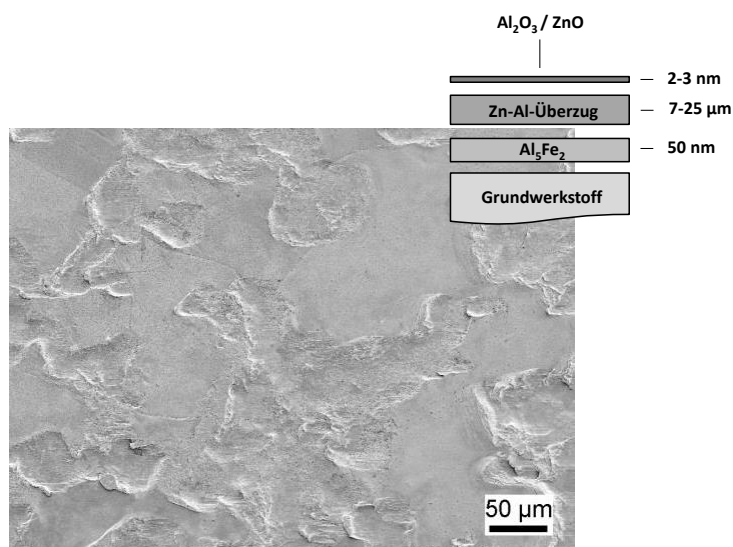


Abbildung 2.1: Oberfläche eines Zn-Al überzogenen feuerverzinkten dressierten Feinblechs und schematische Darstellung des Schichtaufbaus.

Im Schmelztauchen (auch Sendzimir-Verfahren genannt) wird der Stahl kontinuierlich durch ein flüssiges Zinkbad geführt (ca. 450 °C), welches zur Ausbildung des Überzugs auf der Substratoberfläche führt. Dem Zinkbad wird dabei Aluminium (0,1 - 0,3 Gew.%) zugemischt, um die Ausbildung spröder Fe-Zn haltiger Phasen zu verhindern, den Überzug vor Oxidation zu schützen und der resultierenden Beschichtung einen metallischen Glanz zu verleihen [16]. Beim Eintauchen des Feinblechs in das Zinkschmelzbad erfolgt zunächst die Ausbildung einer Fe-Al haltigen intermetallischen Phase (Fe_2Al_5) an der Grenzfläche zum Grundwerkstoff (s. Abb. 2.1). Daraufhin

2.1 Verzinkte Stahlüberzüge

erfolgt die Ablagerung der Zinkschicht, die in ihrer Zusammensetzung der Zinkschmelze entspricht. Es können Zinkauflagen von $100 - 350 \text{ g/m}^2$ erzielt werden, was Schichtdicken von ca. $7 - 35 \mu\text{m}$ entsprechen [17]. In Abb. 2.2 ist die kontinuierliche Verzinkung eines Feinblechs durch Überführung in eine Zinkschmelze dargestellt.

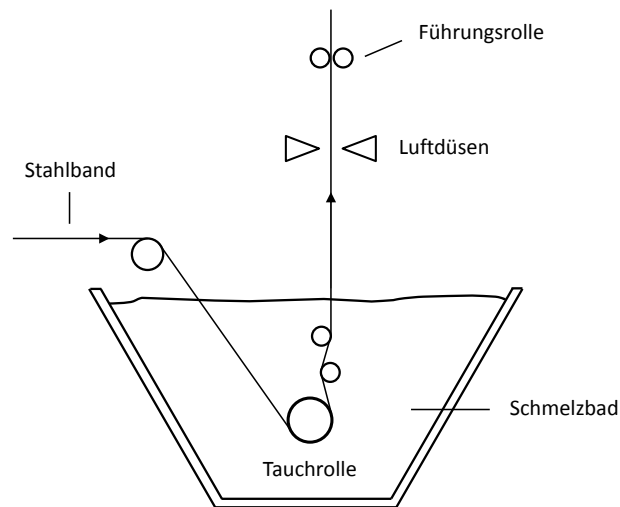


Abbildung 2.2: Darstellung der kontinuierlichen Verzinkung in einer Feuerbeschichtungsanlage (FBA). Das Stahlband wird durch Überführung in eine Schmelze mit dem Zinküberzug beschichtet (nach [16]).

Die Schichtdicke des Zinküberzugs wird über Luftdüsen kontrolliert und eingestellt, indem das überflüssige Zink von der Oberfläche des Feinblechs mit hohem Druck abgeblasen wird.

Bedingt durch die Zusammensetzung der Schmelze bildet sich abschließend eine Aluminiumoxidschicht (2-3 nm) auf der Oberfläche aus, welche als natürliche Elektronentransferbarriere fungiert [18, 19]. Für den Einsatz im (Karosserie-)Außenhautbereich wird das verzinkte Feinblech noch einem Dressiervorgang (Aufrauhverfahren) unterzogen. Dazu wird das veredelte Feinblech direkt nach der Verzinkung mit strukturierten Walzen texturiert, um der Oberfläche eine definierte Struktur zu geben.

2 Theoretische Grundlagen

Durch diesen Verfahrensschritt werden u.a. das optische Erscheinungsbild des Feinblechs verbessert. Das Dressieren führt dabei zu einer erhöhten Oberflächenrauheit, welche auch die Haftung von Korrosionsschutzölen und Haftvermittlern an der Oberfläche des Feinblechs verbessern sollen [20].

Zink gilt als ein relativ weiches Metall (Mohs Härte: 2,5) und kann daher auch selbst als Schmiermittel zur Reibungsminderung eingesetzt werden. Im Zuge einer Umformung verzinkter Güten ohne jegliche Umformhilfsmittel kommt es jedoch zu massiven Beschädigungen der Schicht, welche die Schutzwirkung und optische Qualität der Oberfläche beeinträchtigen. Verzinktes Feinblech, das komplex umgeformt werden muss und hohe Anforderungen in der Oberflächenbeschaffenheit gestellt wird, erfordert daher eine zusätzliche Beschichtung, um eine Beschädigung des Zinküberzugs zu verhindern. Zu diesem Zweck werden vor der Umformung geeignete Umformhilfsmittel auf das verzinkte Feinblech aufgebracht, um Reibung und Verschleiß während der Umformung zu verhindern.

2.1.2 Zn-Al-Mg Überzüge

Intensive Forschungsarbeiten zur Weiterentwicklung korrosionsverbessernder Überzüge führten zu Zn-Al-Mg haltigen Beschichtungen. Dieser metallische Überzug wird ebenfalls über ein Schmelztauchverfahren aufgebracht, bei dem der Zinkschmelze, neben Aluminium, ca. 1 % Magnesium als weiteres Legierungselement zugesetzt wird. Dies führt im Zinküberzug primär zu einer Ausbildung zinkreicher Mischkristall-Phasen und einem Eutektikum bestehend aus Zink-Mischkristallen und $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ [21].

In zahlreichen Untersuchungen konnte dabei gezeigt werden, dass Zn-Al-Mg Überzüge im Vergleich zu konventionellen Zn-Al Überzügen deutlich verbesserte Korrosions- und Umformeigenschaften bei einer gleichzeitig reduzierten Zinkauflage aufweisen [22–24]. Durch Bildung von Mg-haltigen Korrosionsprodukten auf der Substratoberfläche, wird die Sauerstoffreduktion an der Grenzfläche zum Überzug (im Vergleich zu Zn-Al beschichtetem Feinblech) verringert [25]. Aufgrund der Schichtdickenreduktion des Überzugs ergeben sich wiederum Gewichts- und Kostenvorteile,

2.1 Verzinkte Stahlüberzüge

wodurch Zn-Al-Mg überzogenes Feinblech für den anhaltenden Leichtbau von Kraftfahrzeugen von besonderem Interesse ist.

Die chemische Zusammensetzung der Oberfläche nach der Verzinkung ist bei Zn-Al-Mg Überzügen aufgrund der Phasenzusammensetzung weitaus komplexer als bei konventionellen Zn-Al Legierungen. Untersuchungen an Zn-Al-Mg Überzügen konnten zeigen, dass die Oberfläche nach der Schmelze vorwiegend aus Aluminium- und Magnesiumoxiden besteht und die Schichtdicke ca. 4-5 nm beträgt [26]. Vor der Verwendung im Automobilbereich wird auch hier, vergleichbar zu Zn-Al überzogenen Stahlsubstraten, die Oberfläche dressiert, um u.a. das optische Erscheinungsbild zu verbessern. In Abb. 2.3 ist die Oberfläche und der schematische Aufbau eines Zn-Al-Mg überzogenen Stahlsubstrats dargestellt.

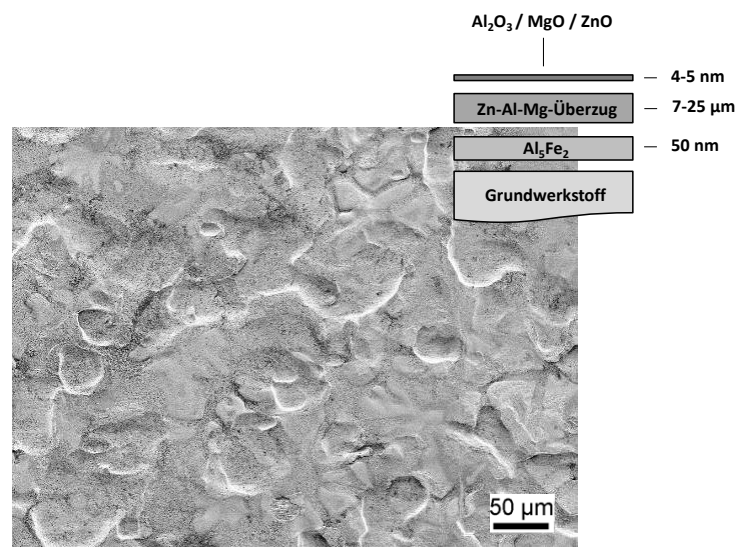


Abbildung 2.3: Oberfläche eines Zn-Al-Mg überzogenen feuerverzinkten dressierten Feinblechs und schematische Darstellung des Schichtaufbaus.

Das Dressieren durchbricht die zunächst native ausgebildete Oxidschicht und führt zur Ausbildung der Oxide entsprechend der darunter liegenden Phasen (Zn; Zn-MgZn_2 ; Al) aus. Die oberflächenchemische Zusammensetzung der Zn-Al-Mg und Zn-Al Überzüge spielt für das Reaktionsverhalten nachfolgender Beschichtungen,

2 Theoretische Grundlagen

und auch deren Verhalten bei tribologischer Beanspruchung, eine tragende Rolle und wird im Zuge dieser Arbeit dezidiert untersucht.

2.2 Grundlagen der Tribologie

2.2.1 Definition

Die Tribologie (Reibungslehre) befasst sich im Allgemeinen mit der wissenschaftlichen Betrachtung von Reibung, Verschleiß und Schmierung sich in Relativbewegung zueinander befindlichen Oberflächen. Die Beschreibung der Tribologie nach Horst Czichos ist wie folgt:

Tribologie ist ein interdisziplinäres Fachgebiet zur Optimierung mechanischer Technologien durch Verminderung reibungs- und verschleißbedingter Energie- und Stoffverluste.

Grundsätzlich wird in der Tribologie zwischen einer äußeren und inneren Reibung unterschieden. Als äußere Reibung wird die Bewegungshemmung beschrieben, die bei einem direkten Kontakt sich in Bewegung befindlicher Oberfläche auftritt. Die innere Reibung dagegen beschreibt den Bewegungswiderstand von Molekülen und Atomen in der Bewegung von Flüssigkeiten (ferner auch Festkörpern) und fällt mehr unter den Begriff Viskosität. Innere sowie äußere Reibung spielen für die tribologischen Eigenschaften von Beschichtungen eine enorme Rolle. In bewegten Systemen ist Reibung meist unerwünscht, da hierdurch eine erhöhte Krafteinwirkung erforderlich ist als auch ein Energieverlust in der Bewegung auftritt. Die erhöhten Temperatur- und Druckbedingungen im Kontaktbereich können zu Materialverlust (Abrieb, Verschleiß) und letztlich zu verringerten Lauf- und Standzeiten z.B. eines Kugellagers führen. Die Reibung soll in diesem Fall durch den Einsatz geeigneter Schmiermittel (z.B. Beschichtungen oder Öle) verringert werden.

2.2.2 Tribologisches System

Jede Paarung von Oberflächen, in welcher Reibung und Verschleiß auftritt, kann allgemein als tribologisches System aufgefasst werden. Dieses System beschreibt die für die Reibung und den Verschleiß relevanten Eigenschaften sowohl des zu untersuchenden Substrats oder Schmiermittels, als auch die umgebungsrelevanten Parameter (z.B. Temperatur, Druck und Luftfeuchtigkeit) [27]. Ein tribologisches System wird dabei in ein Stoff- und ein Beanspruchungskollektiv eingeteilt.

Das Stoffkollektiv beschreibt dabei die Art, Struktur und die Gestalt des Grundkörpers (Werkstück) und des Gegenkörpers (Werkzeug) und definiert beispielsweise die chemischen, physikalischen und mechanischen Werkstoffeigenschaften. Zudem definiert das Stoffkollektiv die Oberflächenbeschaffenheit (z.B. Rauheit, Spitzenzahl) und den Aggregatzustand des Schmiermittels (fest, flüssig, gasförmig).

Das Beanspruchungskollektiv enthält die systemumhüllenden Parameter, wozu die Umgebungsbedingungen unter denen sich das tribologische System befindet (z.B. Umgebungstemperatur & -druck) zählen. Zusätzlich wird durch das Beanspruchungskollektiv noch die Art der Belastung und Bewegung definiert.

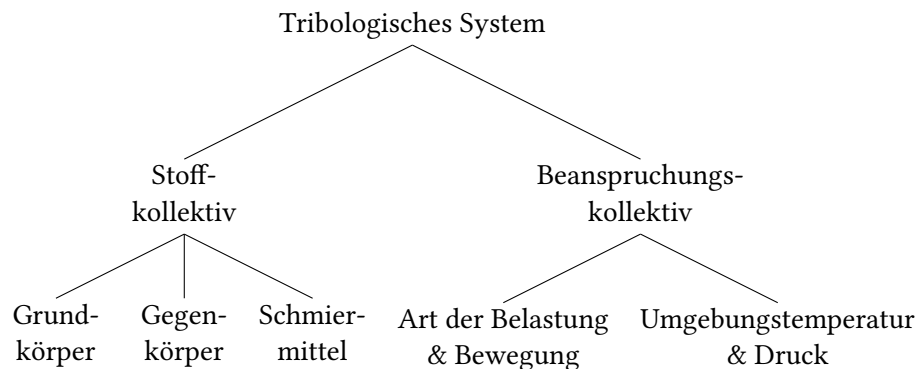


Abbildung 2.4: Darstellung der relevanten Parameter eines tribologischen Systems

Reibung und Verschleiß sind aufgrund der Vielzahl an Parametern immer in Ab-

2 Theoretische Grundlagen

hängigkeit des tribologischen Systems zu stellen, wodurch generell keine allgemeingültige Aussage über das tribologische Verhalten eines Werkstoffs oder einer Beschichtung getroffen werden kann. Reibung und Verschleiß sind dementsprechend nicht als Stoffeigenschaften sondern als Systemeigenschaften (bezogen auf das Stoff- und Beanspruchungskollektiv) anzusehen.

Die vorliegende Ausarbeitung beschäftigt sich im Besonderen mit dem tribologischen Verhalten von Beschichtungen auf verzinkten Stahloberflächen. Die Umformung von verzinkten Stahlfeinblechen erfolgt hauptsächlich durch das Tiefziehen. Nach DIN 8584 ist dies ein Zugdruckverfahren, bei dem aus einem Blechabschnitt ein Hohlkörper (z.B. Autotür, Kotflügel) mit kleinerem Umfang als zuvor und mit teils geringfügigen Veränderung der Blechdicke erzeugt wird [28].

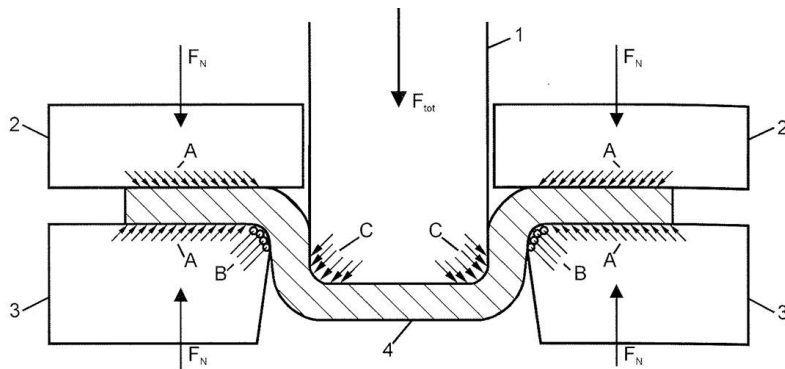


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung eines Tiefziehprozesses an einem Blechabschnitt
- (1) Stempel, (2) Niederhalter, (3) Gesenk und (4) Werkstück [29].

Ein besonderes Augenmerk im Tiefziehen von verzinkten Feinblechen liegt auf dem Verhalten des Feinblechs im Bereich des Niederhalters (Bereich A in Abb. 2.5). Der Niederhalter hält das Feinblech während der Umformung in Position und verhindert eine Aufwerfung (Faltenbildung) des Materials im Flanschbereich (Bereich B). Aufgrund der Funktion des Niederhalters wirken an Bereich A auf dem Substrat höhere Flächenpressungen als auf anderen Bereichen des Feinblechs ein [29]. Das Ziel eines Umformhilfsmittels für verzinkte Stahloberflächen ist daher hauptsächlich die Reibungsminderung im Bereich A, da der Zinküberzug während der Umformung

hier besonders beansprucht wird.

2.2.3 Reibung und Reibungsmechanismen

Reibung stellt definitionsgemäß einen Widerstand dar, welcher die Bewegung zweier zueinander in Relativbewegung stehender Körper bzw. Objekte hemmt [27]. Die Relativbewegung wird durch Mikrokontakte beider gegeneinander gleitenden Oberflächen in Abhängigkeit von der Normalkraft (F_N) verlangsamt.

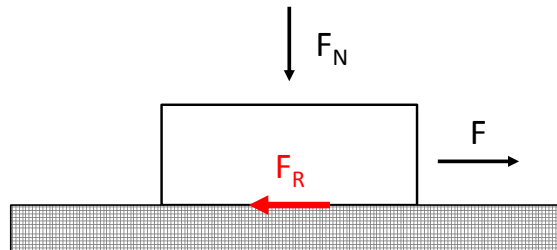


Abbildung 2.6: Darstellung der Reibkraft (F_R), welche der Bewegungsrichtung (F) eines gleitenden Körpers entgegenwirkt.

Die Reibungskraft F_R ist hierbei der mechanische Widerstand (parallel zur Kontaktfläche) die der Relativbewegung (F) entgegengesetzt wirkt. F_R steht damit in direktem Bezug zur Anzahl der Kontaktstellen zwischen den Oberflächen und der Normalkraft (F_N). Die Korrelation bzw. Abhängigkeit der Reibungskraft von der Normalkraft ist im Amonton-Coloumb'sche Gesetz der Reibung formuliert [27]:

Reibungskraft $F_R \sim$ Anzahl der Mikrokontakte \sim Normalkraft F_N

$$F_R = \mu * F_N \quad (2.1)$$

2 Theoretische Grundlagen

$$\mu = \frac{F_R}{F_N} \quad (2.2)$$

Der dimensionslose Reibungskoeffizient μ als Quotient der Reib- und Normalkraft, gilt als fundamentale Größe zur Beschreibung von Reibungszuständen und wird verwendet um die Reibung zwischen sich in Bewegung befindlichen Oberflächen zu beschreiben.

Je nach Aufbau des tribologischen Systems und Wahl der Untersuchungsparameter (Temperatur, Zwischenmedium etc.) nimmt der Reibungskoeffizient unterschiedliche Werte an, wodurch verschiedene Reibungszustände zwischen den betrachteten Oberflächen definiert werden können. Zur Beschreibung von Reibungszuständen wird häufig die Stribeck-Kurve verwendet, die schematisch in Abb. 2.7 zu sehen ist. Diese stellt den Reibungskoeffizienten (μ) in Abhängigkeit von der Relativgeschwindigkeit der in Kontakt stehenden Oberflächen dar.

Die in Abb. 2.7 dargestellte Kurve ist in diesem Fall nur modellhaft zu verstehen. Diese muss für jedes tribologische System detailliert bestimmt werden. Der Verlauf des Graphen ist jedoch immer ähnlich. Im Allgemeinen kann in einer Stribeck-Kurve zwischen einer Grenzreibung (Bereich I), Mischreibung (Bereich II) und einer hydrodynamischen Reibung (Bereich III) unterschieden werden [30].

Gemäß dem Stribeck-Diagramm tritt bei niedrigen Relativgeschwindigkeiten zwischen den Oberflächen eine relativ hohe Reibung auf (Bereich I). Dieser Bereich wird auch Grenzreibung genannt, in welchem ein direkter Kontakt zwischen dem Werkzeug und Werkstück besteht oder diese lediglich durch einen dünnen Film getrennt sind. Dieser Film besteht z.B. aus nativ auf den Oberflächen gebildeten Oxiden. Die Grenzreibung spiegelt daher üblicherweise den Reibungszustand zwischen zwei Metallwerkstoffen dar, da hier häufig eine native Oxidschicht auf der Oberfläche gebildet wird.

Im Bereich der Mischreibung (Bereich II) sind die Reibungspartner teilweise voneinander getrennt. Dabei liegt sowohl Festkörper- als auch Flüssigkeitsreibung zeitgleich vor. Hier tritt kein zusammenhängender Schmierfilm im Kontaktbereich auf, sodass

einzelne Bereiche der Oberflächen (z.B. Rauheitsspitzen) auch hier in unmittelbaren Festkörperkontakt vorliegen.

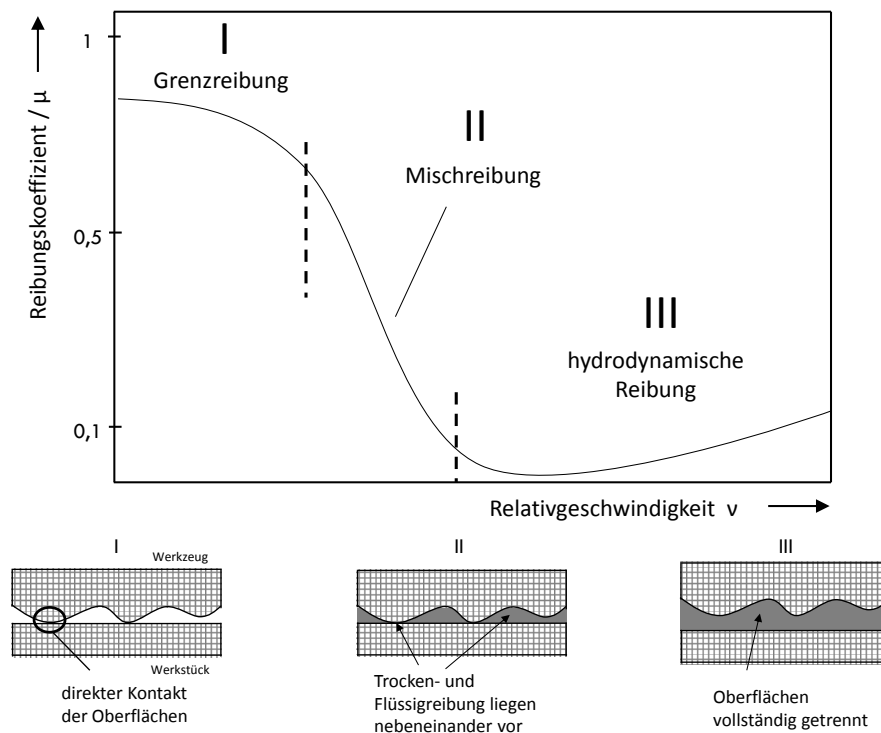


Abbildung 2.7: Beispielhafte Darstellung einer Stribeck-Kurve. Diese stellt den Reibungskoeffizienten μ in Abhängigkeit von der Relativgeschwindigkeit (v) der Reibungspartner unter konstanter Normalkraft dar. Anhand dieser Kurve können verschiedene Reibungszustände definiert werden.

Im Bereich der hydrodynamischen Reibung (auch Flüssigkeitsreibung genannt) liegen die Kontaktpartner vollständig von einer Schmierfilmschicht getrennt vor. In diesem Bereich ist auch der niedrigste Reibungskoeffizient der Stribeck-Kurve zu beobachten.

Schey et al. führten Untersuchungen zum tribologischen Verhalten von beölte feuer- und elektrolytisch verzinkten Stählen in einer modifizierten Streifenzugapparatur durch [1]. Dabei wurden Reibungskoeffizienten (μ) von 0,10 bis 0,15 beobachtet, was entsprechend der Stribeck-Kurve auf eine Kontaktart im Bereich der Mischreibung

2 Theoretische Grundlagen

dieser derartig veredelter Feinbleche während der Umformung hindeutet. Ebenso wurde der Überzug teilweise deformiert, was ebenfalls auf einen Bereich zwischen Grenz- und Mischreibung schließen lässt.

Während der Reibung tritt eine Energieumwandlung der mechanischen Bewegungsenergie in andere Energieformen (z.B. Wärmeerzeugung) ein und wird allgemein als Energiedissipation bezeichnet. Diese energiedissipierenden Elementarprozesse der in Kontakt stehenden Festkörper, welche letztlich die Bewegung hemmen und einschränken, werden als Reibungsmechanismen bezeichnet. Grundsätzlich kann zwischen vier Mechanismen der Energieumsetzung unterschieden werden (s. Abb. 2.8).

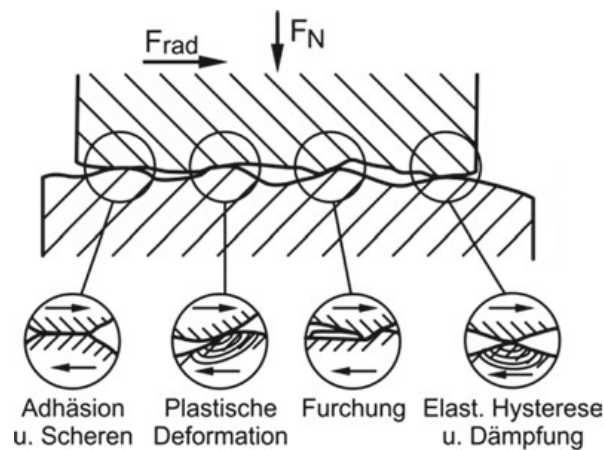


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung verschiedener Reibungsmechanismen (nach [27] und [30]).

Der Energieverlust durch *Adhäsion u. Scheren* erfolgt durch die Ausbildung und Auflösung molekularer Wechselwirkungen (kovalente Bindung, Ionenbindung, van-der-Waals Wechselwirkungen) zwischen den beiden Oberflächen. Die Art der molekularen Wechselwirkung hängt maßgeblich von der Kontaktfläche der Reibungspartner und den oberflächenchemischen Eigenschaften (Elektronenstruktur, Oberflächenenergie etc.) ab. Dieser stellt unter denen in Abb. 2.8 aufgeführten Vorgängen den einzigen Reibungsmechanismus auf Basis einer molekular chemischen Energieum-

setzung dar.

Die *plastische Deformation*, *Furchung* und *Elastische Hysterese & Dämpfung* dagegen können unter mechanischen Reibungsmechanismen zusammengefasst werden. Bei der *plastischen Deformation* wird die Energieumsetzung durch eine dauerhafte (nicht-elastische) Verformung der Oberflächen eingeleitet. *Furchung* tritt häufig bei Reibungspartnern mit unterschiedlichen Härten auf. Das weichere Material wird durch den härteren Werkstoff verdrängt und aus der Kontaktzone verschoben. Die *Elastische Hysterese & Dämpfung* ist ähnlich der *plastischen Deformation*, bezieht jedoch die dämpfende Wirkung eines Werkstoffs mit ein. Ein Energieverlust tritt dann auf, wenn der Werkstoff nach der Belastung nicht mehr in seine Ausgangsform zurückkehrt sondern eine dauerhafte Verformung des Materials eintritt.

Je nach tribologischem System und der beeinflussenden Parameter treten unterschiedliche Reibungsmechanismen auf. Nur unter idealisierten (modellhaften) Bedingungen kann eine Korrelation zwischen dem Reibungsmechanismus und dem Reibungskoeffizienten (μ) bestimmt werden. In realen tribologischen Systemen findet eine Überlagerung der genannten Reibungsmechanismen statt, wobei diese lokal und zeitlich versetzt im Kontaktbereich auftreten. Eine exakte Bestimmung des Reibverhaltens zweier Oberflächen kann meist nur empirisch erfolgen.

2.2.4 Verschleiß

Die bereits erwähnten Reibungsmechanismen und der folgenden Energiedissipation können zu einem Materialabtrag der Oberflächen führen. In den Materialwissenschaften ist dieser Vorgang als Verschleiß bekannt. Im Allgemeinen wird zwischen mehreren Verschleißarten unterschieden, wobei während der Umformung von verzinkten Feinblech die folgenden Mechanismen hauptsächlich auftreten [31, 32]:

- Adhäsiver Verschleiß
- Abrasiver Verschleiß
- Tribochemischer Verschleiß

2 Theoretische Grundlagen

Infolge eines Materialabtrags entstehen kleinere Partikel, welche auf der Oberfläche des Werkstücks und Werkzeugs verbleiben. Diese Verschleißpartikel stellen dabei wiederum neue Kontaktflächen in der Kontaktzone bereit, wodurch die Reibung und letztlich der Reibungskoeffizient μ beeinflusst werden. Innerhalb eines tribologischen Systems liegen, wie bereits bei den Reibungsmechanismen erläutert, die Verschleißmechanismen nebeneinander in der Kontaktzone vor. Der Materialverlust von Werkstück und Werkzeug ist also nicht auf einen einzigen Mechanismus zurückzuführen.

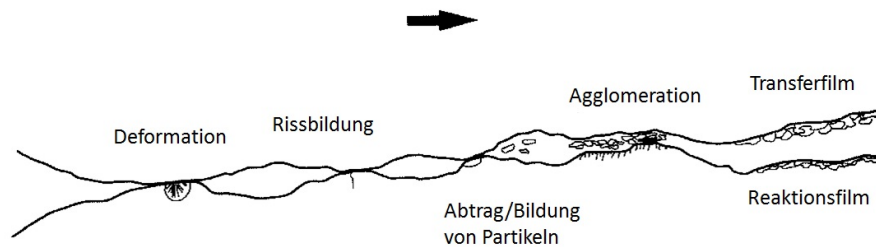


Abbildung 2.9: *Bildung von Verschleißpartikeln und eines Transferfilms zwischen sich in Bewegung befindlichen Oberflächen bei tribologischer Beanspruchung (nach [33]).*

Adhäsiver Verschleiß wird durch die Ausbildung und Auflösung von intermolekularen Wechselwirkungen (Haftbrücken) zwischen den Oberflächen verursacht. Dieser Vorgang ist auch als Kaltverschweißung bekannt und tritt vor allem bei Grenzreibung (z.B. direktem Metall/Metall Kontakt auf). Die Bindungsenergie der Wechselwirkung entscheidet darüber an welcher Stelle die Bindung wieder aufgebrochen wird. So kann auch ein Bindungsbruch im Werkstoff entstehen, wodurch Material von der Oberfläche abgetragen werden kann.

Abrasiver Verschleiß wird häufig bei Oberflächen unterschiedlicher Härte beobachtet. Dabei treten z.B. die Rauigkeitsspitzen des Werkzeugs in die Werkstoffoberfläche ein, wodurch eine Zerspanung und Verformung des Materials eintritt. Infolgedessen wird das Material geschert und kann durch das Werkzeug abgetragen werden.

Tribochemischer Verschleiß wird durch chemische Reaktionen zwischen Werkzeug,

2.2 Grundlagen der Tribologie

Werkstoff ggfs. dem Schmierfilm verursacht. So werden chemische Reaktionen (z.B. Oxidationen) durch die erhöhte Temperatur und Druck in der Kontaktzone gefördert. So kann die Werkstückoberfläche durch eine entsprechende Reaktion chemisch verändert werden, wodurch auch die mechanischen Eigenschaften (z.B. Härte, Scherfestigkeit) oberflächennaher Schichten verändert werden. Diese Verschleißart lässt sich insbesondere bei tribologischen Untersuchungen von Eisen und eisenhaltigen Legierungen beobachten. Wird die Reibung von Eisen unter Ausschluss von Sauerstoff (10^{-10} Torr) untersucht, werden Reibungskoeffizienten von $\mu = 4$ beobachtet [34]. Mit steigendem Sauerstoffgehalt sinkt der Reibwert auf bis zu 0,5 ab, was auf die Bildung von FeO , Fe_2O_3 und Fe_3O_4 auf der Oberfläche des Eisens zurückzuführen ist. Diese wirken als Schmierfilm, werden aber von der Oberfläche des Eisen stetig abgetragen (Verschleiß).

Unabhängig vom Verschleißmechanismus können Verschleißpartikel einen enormen Einfluss auf das weitere Reibungsverhalten im tribologischen System haben. Dies lässt sich vor allem bei einem Einsatz von Polymerbeschichtungen zur Reibungs- und Verschleißminderung beobachten. Ye et al. führten dazu Untersuchungen von PTFE als tribologische Beschichtung durch [35, 36]. Hier war bereits nach kurzer Testdauer eine Bildung von PTFE-Partikeln in der Reibspur zu erkennen, welche nachweislich aus der Beschichtung stammten. Im weiteren Verlauf der Untersuchung wurde zunehmend eine Adhäsion dieser Partikel an der Werkzeugoberfläche festgestellt. Hierdurch entstand im Testverlauf ein völlig neues Kontaktpaar als zu Anfang des Tests für die Untersuchung vorgesehen war (PTFE/PTFE; zuvor Stahl/PTFE). Schlussendlich wurde durch die Adhäsion dieser Partikel an der Werkzeugoberfläche ein Transferfilm gebildet (s. Abb. 2.9), welcher die Reibung während der Versuche nachhaltig verringert.

Das Verschleißverhalten von verzinktem Feinblech wurde von Jalbrzykowski et al. in einem Streifenzugversuch untersucht [37]. Die Autoren führten die Versuche an elektrolytisch verzinktem Stahl, welche zuvor mit einem Mineralöl (SN150) beölt wurden, durch. Dabei wurde gezeigt, dass die Zinkschicht bereits bei relativ niedrigen Flächenpressungen (ca. 16 MPa) auch unter Beölung z.T. einer enormen Deformation unterliegt. Auch hier wurde die Bildung von Verschleißpartikeln in der Reibungszone

2 Theoretische Grundlagen

festgestellt.

2.2.5 Pin-on-Disk Tribometer

Tribologische Messmethoden dienen der allgemeinen Untersuchung reibungs- und verschleißcharakteristischer Vorgänge in tribologischen Systemen. Grundsätzlich werden zwischen betriebsnahen und modellhaften Untersuchungstechniken unterschieden. Unter betriebsnahen Versuchen fällt die Prüfung und Untersuchung realer tribotechnischer Systeme unter originalen Betriebsbedingungen (oft auch Feldversuche genannt). In modellhaften Versuchen dagegen wird sowohl die Bauteilpaarung auf einfache geometrische Formen (Kugel, Stift, Scheibe etc.) zurückgeführt als auch das Beanspruchungskollektiv reproduzierbar vereinfacht. Der Nachteil einer solchen Prüfmethode ist jedoch die z.T. fehlende Übertragbarkeit auf reale Systeme. Daher dienen modellhafte Versuche in erster Linie der akademischen Erforschung von Reibungs- und Verschleißmechanismen.

In der Vergangenheit wurden Pin-on-Disk Tribometer für eine Vielzahl von Untersuchungen auf verzinkten und z.T. phosphatierten Stahlsubstraten eingesetzt [38–40]. Aufgrund der Vielseitigkeit dieser tribologischen Prüfmethode, als auch die Möglichkeit einer zeitnahen Untersuchung der Reibspur und der Untersuchung des tribologischen Verhaltens der Beschichtung, wird in dieser Ausarbeitung ebenfalls auf ein PoD-Tribometer zurückgegriffen (s. Abb. 2.10). Dieses Verfahren dient dabei zur Untersuchung der tribochemischen Eigenschaften bzw. tribologischen Wirkung der Beschichtungen unter beölten und nicht-beölten Bedingungen.

Die Basisgeometrie bzw. der Aufbau der Methode beinhaltet eine stationäre (nicht-bewegliche) Kugel oder Halbkugel als Gegenkörper. Diese wird mit einer definierten Normalkraft (F_N) auf die Probe gedrückt und rotiert mit einer festgesetzten kreisförmigen Geschwindigkeit (ν) auf der zu untersuchenden Probe. Dabei wird die auftretende Reibkraft (F_R) gemessen und unter Einbezug der Normalkraft kann der Reibungskoeffizient μ gemäß des Amonton-Coloumb'schen Gesetzes ermittelt werden (s. Gl. 2.1). Die Darstellung des Reibungskoeffizienten erfolgt i.d.R. in Abhängigkeit von der Messzeit bzw. zurückgelegten Messstrecke.

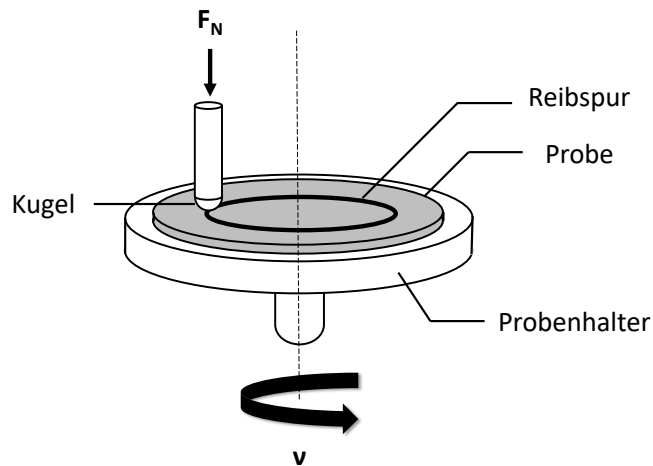


Abbildung 2.10: Darstellung des Versuchsaufbaus in einem Pin-on-Disk Tribometer.

PoD - Untersuchungen eignen für die Untersuchung flüssiger als auch fester Schmierstoffe bzw. Beschichtungen. Nahezu alle Parameter können den gewünschten Bedingungen angepasst werden. Hierzu zählen die genannten Einflussfaktoren aus dem Beanspruchungs- und Stoffkollektiv in einem tribologischen System (s. Kap. 2.2.2). Vorteil dieser Untersuchungsmethode ist dabei die Möglichkeit zur zeitnahen Analyse der Reib- und Verschleißspuren auf dem Werkstoff sowie auf dem Gegenkörper (Werkzeug). Durch geeignete bildgebende und oberflächenanalytische Methoden (z.B. Rasterelektronenmikroskopie - REM) kann die Reibspur detailliert untersucht und das tribologische Verhalten der Beschichtung analysiert werden.

Die Auswirkungen der untersuchten Beschichtung auf den Verschleiß kann durch Untersuchung der Verschleißkalotte auf der Kugel erfolgen (s. Abb. 2.11). Durch die rotierende Bewegung der Kugel auf der Probenoberfläche entsteht auf der Kugel eine meist elliptische bzw. kreisrunde Abflachung.

Die Untersuchung der Verschleißkalotte wird z.B. standardmäßig bei der tribologischen Prüfung von Dieselmotorschmierstoffen durchgeführt [41], kann jedoch auch bei Prüfung moderner Feststoffschmiermittel angewendet werden. Je insgesamt kleiner

2 Theoretische Grundlagen

die Abflachung auf der Kugel dabei ausfällt, umso weniger Material wird von der Kugel abgetragen und entsprechend weniger Verschleiß tritt bei Verwendung des Schmiermittels auf. Dazu wird Durchmesser der Verschleißkalotte (engl. *Wear scar diameter* - WSD) mittels Lichtmikroskopie (gemäß Abb. 2.11) ausgemessen und über Gl. 2.3 bestimmt:

$$WSD = \frac{D_1 + D_2}{2} \quad (2.3)$$

Mithilfe der Verschleißkalotte lässt sich neben der typischen Untersuchung des Reibungskoeffizienten ebenfalls eine Aussage über den tribologischen Wirkmechanismus der untersuchten Beschichtung treffen.

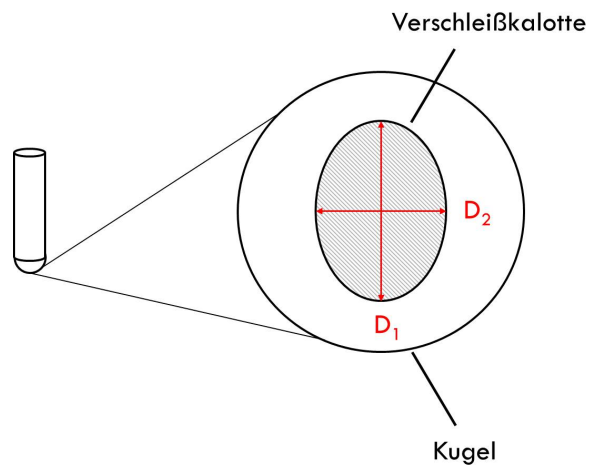


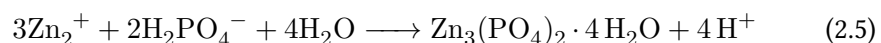
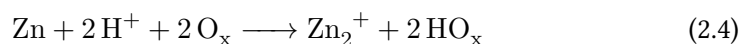
Abbildung 2.11: Bestimmung der Verschleißkalotte zur Untersuchung des Verschleißverhaltens der Beschichtung im Pin-on-Disk Tribometer.

2.3 Umformhilfsmittel für verzinkte Stahloberflächen

2.3.1 Phosphatierung zur Reibungsminderung

Die am häufigsten verwendete tribologische Beschichtung für elektrolytisch verzinkte Stahloberflächen ist die durch eine Phosphatierung erzeugte Zinkphosphatschicht ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, Hopeit). Diese stellt jedoch keinen klassischen Festschmierstoff (wie z.B. Graphit) dar, da die Phosphatierung primär zum Korrosionsschutz und nicht zur Reibungsminderung des verzinkten Feinblechs genutzt wird. Aus diesem Grund wird die durch eine Phosphatierung erzeugte Beschichtung bei entsprechenden Auflistungen von tribologischen Beschichtungen i.d.R. nicht erwähnt und stellt einen Sonderfall dar.

Die Phosphatierung einer verzinkten Stahloberfläche erfolgt aus einer wässrigen Lösung durch Spritz- oder Tauchverfahren. Die Lösung besteht hauptsächlich aus Phosphorsäure, verschiedenen Metallphosphaten (z.B. Zn^{2+} oder Ni^{2+}) und ferner Aktivatoren, um die Reaktionskinetik, Schichtbildung und Morphologie der Beschichtung zu beeinflussen. Zunächst erfolgt eine Beizreaktion [42]. Hierbei geht Zink aus dem Überzug in Lösung (s. Gl. 2.4) und infolge des grenzflächennahen pH-Wert Anstiegs fällt Zinkphosphat auf der Metalloberfläche aus (s. Gl. 2.5).



Das Hopeit bildet auf dem Stahlsubstrat eine geschlossene und raue Schicht aus (s. Abb. 2.12).

Erst durch die zusätzliche Applikation eines flüssigen Schmierstoffs (z.B. eines Öls), entfaltet diese Phosphatschicht ihre reibungsmindernde Eigenschaft. In den meisten Fällen handelt es sich bei dem zusätzlich aufgetragenen Schmierstoff um Korrosionsschutz- oder Umformöle. Bestandteile dieser Mineralöle sind u.a. Carboxylate ($\text{R}-\text{COO}^{-}$). Die Schmierwirkung der Phosphatbeschichtung beruht auf der Bildung von Zinkseifen ($\text{Zn}(\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{CO}_2)_2$), die durch eine Umsetzung

2 Theoretische Grundlagen

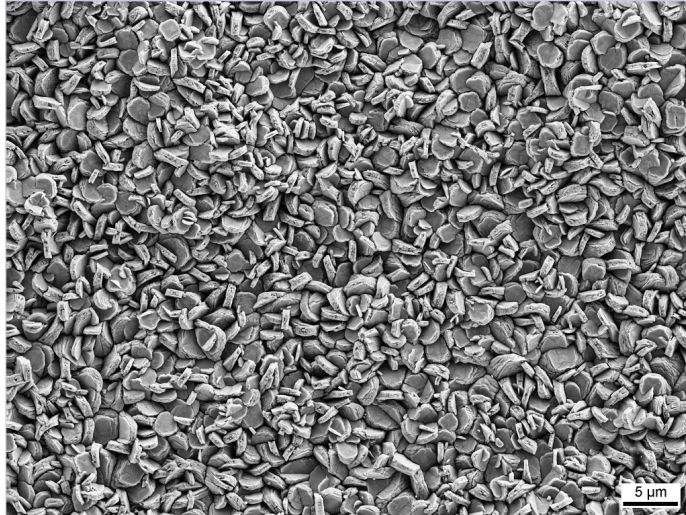
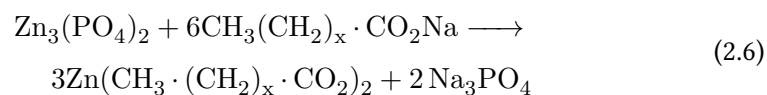


Abbildung 2.12: FE-REM Aufnahme der Oberfläche eines elektrolytisch verzinkten Feinblechs nach der Phosphatierung.

des Hopeits mit Carboxylaten erfolgt [43]. Dazu werden die phosphatierten Werkstücke in ein Verseifungsbad (70-80°C) überführt, wobei folgende Reaktion auf der Oberfläche stattfindet:



Die gebildeten Zinkseifen ($\text{Zn}(\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{CO}_2)_2$) wirken als Schmierfilm, welcher sich während der tribologischen Beanspruchung wie ein viskoser flüssiger Schmierstoff verhält. Dieser gewährleistet eine effektive Trennung des Werkzeugs und der Feinblechoberfläche im Presswerk.

Auch wenn die Phosphatierung im industriellen Umfeld ein bewährtes Mittel zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften verzinkter Stahloberflächen darstellt, wird mittlerweile nach alternativen Vorbehandlungen gesucht.

2.3 Umformhilfsmittel für verzinkte Stahloberflächen

Grund für diese Bestrebungen sind hauptsächlich ökologische und ökonomische Nachteile des Phosphatierprozesses [2]. So findet die Phosphatierung in beheizten Tauch- bzw. Spritzbädern bei Temperaturen zwischen 50-90°C statt, wodurch u.a. hohe Energie- und Heizkosten entstehen. Zudem werden während des Beizprozesses schwermetall- (z.B. Ni^{2+} , Zn^{2+}) und ölhaltige Abwässer erzeugt, wodurch aufwendige Aufbereitungs- und Entsorgungsschritte befolgt werden müssen. Wie auch bereits in Kap. 1 erwähnt, werden elektrolytisch verzinkte Substrate aufgrund höherer Kosten in der Produktion vermehrt durch feuerverzinktes Feiblech ersetzt. Aus den genannten ökologischen und ökonomischen Gründen wird daher nach einer alternativen Beschichtung für feuerverzinkte Stahloberflächen gesucht, um eine ausreichende Reibungs- und Verschleißminderung während der Umformung zu erzielen.

2.3.2 Alternative Umformhilfsmittel

In dieser Ausarbeitung werden zwei neuartige Umformhilfsmittel betrachtet, die sich chemisch und im Bezug auf das Applikations- bzw. Beschichtungsverfahren (Coil-Coating- & Tauchverfahren) unterscheiden.

Im ersten Teil der Arbeit steht eine Beschichtung auf Basis von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ im Fokus, die mithilfe eines Chemcoaters appliziert wird. Im zweiten Teil der Ausarbeitung wird eine ZnO-basierte Beschichtung als Umformhilfsmittel untersucht, die in einem wässrigen Tauchverfahren aufgebracht wird. Im nachfolgenden Kapitel soll ein Überblick über den aktuellen Stand der Forschung der in dieser Ausarbeitung behandelten Umformhilfsmittel gegeben werden.

2.3.2.1 Sulfat-basierte tribologische Beschichtungen

Sulfat-basierte Beschichtungen für eine Reibungs- und Verschleißminderung wurden bereits seit den späten 90er Jahren untersucht. Die ersten tribologischen Untersuchungen zu derartigen Beschichtungen wurden dabei von John et al. durchgeführt [6, 7]. Im Fokus der Studie stand dabei die Reibungs- und Verschleißminderung bei hohen

2 Theoretische Grundlagen

Temperaturen auf TiN-beschichteten Stahlsubstraten durch einen Einsatz von Erdalkalisulfaten (CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4). Die tribologischen Eigenschaften wurden über ein Hochtemperatur-Tribometer bei Umgebungstemperaturen von 600°C bestimmt. Auf den beschichteten Stahlsubstraten wurden relativ niedrige Reibungskoeffizienten im Bereich von $\mu = 0,1-0,2$ beobachtet. Eine Referenzmessung (Stahlsubstrat ohne Beschichtung) wurde von den Autoren jedoch nicht durchgeführt. Daher kann keine Aussage über eine relative Reibungsminderung der Sulfat-Beschichtungen im Vergleich zu den Reibwerten auf einer nicht-beschichteten Probe gezogen werden. Mittels XPS-Untersuchungen in der Reibspur konnte die Bildung von Carbonaten (z.B. CaCO_3 , BaCO_3 , SrCO_3) in der Reibungszone nachgewiesen werden. Carbonate besitzen eine lamellare Kristallstruktur und weisen damit einen ähnlichen tribologischen Mechanismus wie Graphit auf. Die Reibung wurde dementsprechend durch eine Bildung von Carbonaten reduziert.

Weiterführende Untersuchungen zu den tribologischen Eigenschaften von Erdalkalisulfaten wurden von Murakami et al. durchgeführt [44, 45]. Die Autoren der Studie beschichteten dazu Al_2O_3 Substrate mit BaSO_4 bzw. SrSO_4 . Die oberflächenanalytischen Untersuchungen erfolgten mittels FE-REM/EDX und XRD. Zur Bestimmung der tribologischen Eigenschaften wurde ein Ball-on-Flat-Tribometer verwendet. Die Autoren konnten zeigen, dass sich durch eine Beschichtung des Al_2O_3 mit BaSO_4 bzw. SrSO_4 geringere Reibwerte ergeben ($\mu = 0,2-0,4$) als bei einem unbeschichteten Substrat ($\mu = 0,5$). Anhand von BaSO_4 konnte ein Einfluss der Kristallmorphologie auf den Reibwert beobachtet werden. Kristalle mit einer plättchenförmigen Morphologie lieferten geringere Reibwerte als Kristalle mit undefinierter Morphologie. Als Grund dafür ist die bessere Scherfähigkeit der plättchenförmigen Kristalle genannt. Der Einsatz einer Beschichtung von BaSO_4 oder SrSO_4 ist, den Ergebnissen von Murakami et al. folgend, jedoch nicht nur auf hohe Umgebungstemperaturen beschränkt. Auch bei Raumtemperatur wurde eine Reibungsminderung ($\mu = 0,4$) im Vergleich zum unbeschichteten Substrat beobachtet.

Gegensätzliche Beobachtungen zu den oben genannten Studien wurden von Rodriguez et al. zu Bismutsulfat ($\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$) als tribologische Beschichtung festgestellt. Bis zu einer Temperatur von 580°C konnte keine Reibungsminderung im Vergleich zu

2.3 Umformhilfsmittel für verzinkte Stahloberflächen

unbeschichtetem Material festgestellt werden. Als Substrat wurde EN 10278 Blankstahl verwendet. Die Autoren führten die mangelnde Reibungsminderung auf die geringe plastische Verformbarkeit des $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ zurück.

Ein direkter Vergleich der oben beschriebenen Studien ist aufgrund der Variation des jeweiligen Sulfates und des eingesetzten Substrats nicht möglich, da Reibungs- und Verschleißvorgänge immer in direktem Bezug zu den gewählten Parametern (Substrat, Schmiermittel, Umgebungsbedingungen) zu betrachten sind (s. Kap. 2.2.2). Ein studienübergreifender Vergleich der Reibungskoeffizienten kann daher nicht erfolgen und nur in Relation zum eingesetzten Substrat betrachtet werden. Die bisherigen Arbeiten beschränken sich dabei größtenteils auf den Einsatz bei hohen Temperaturen und auf nicht-veredelten Stahlsubstraten. Grundlegende bzw. wissenschaftliche Studien zur Sulfat-haltigen Beschichtungen speziell für verzinkte Oberflächen existieren bisher nicht.

Verschiedene Patente bzw. Patentanmeldungen in den letzten Jahren zeigen jedoch, dass Sulfate auch zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften von verzinkten Oberflächen eingesetzt werden können [8–10]. So wurde auch hier gezeigt, dass Calcium- bzw. Bariumsulfat eingesetzt werden kann, um Reibung- und Verschleiß auf einem verzinkten Substrat zu verringern [9]. Auch wurde Natriumsulfat (Na_2SO_4) zur Reibungs- und Verschleißminderung verwendet, welches mithilfe einer wässrigen Lösung auf eine verzinkte Oberfläche aufgebracht wurde [10]. Der pH-Wert der Lösung wurde mit Na_2CO_3 auf 9–12 eingestellt. Mithilfe der resultierenden Beschichtung konnte der Reibungskoeffizient im Streifenzugversuch von ca. $\mu = 1,5$ auf $\mu = 0,1$ gesenkt werden.

In den genannten Patenten wurde eine genaue Analyse und Charakterisierung der resultierenden Beschichtung auf dem verzinkten Substrat nicht durchgeführt. Eine Untersuchung der chemischen Struktur und der Morphologie der Beschichtung kann jedoch Aufschluss über den möglichen tribologischen Wirkmechanismus geben.

Infolgedessen steht im Fokus dieser Ausarbeitung die oberflächenchemische und tribochemische Untersuchung einer Sulfat-basierten Beschichtung, die mithilfe einer wässrigen Lösung auf das Substrat aufgebracht wird. Dazu wurde Ammoniumsulfat - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - ausgewählt, welches über einen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -haltigen Elektrolyten auf

2 Theoretische Grundlagen

eine feuerverzinkte dressierte Stahloberfläche aufgebracht wurde. Ammoniumsulfat stellt keinen Gefahrstoff dar und ist zudem als Lebensmittelzusatzstoff (E 517) zugelassen, was den Einsatz im großtechnischen Maßstab erleichtert.

2.3.2.2 Nano-ZnO als tribologische Beschichtung

Neben der Betrachtung einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -basierten Beschichtung wird in dieser Ausarbeitung auch nanoskaliges Zinkoxid (Nano-ZnO) als Beschichtung bzw. Umformhilfsmittel für feuerverzinktes Feinblech betrachtet. Nano-Zinkoxid erfährt insbesondere in den letzten 20 Jahren eine enorme Aufmerksamkeit. Als Halbleiter findet dieses heute hauptsächlich Anwendung in der optoelektronischen Industrie z.B. bei der Herstellung von Solarzellen und LED's [46–48].

Auch der Einsatz von nanoskaligem Zinkoxid zur Reibungs- und Verschleißminderung ist Bestandteil früherer Studien gewesen. Dabei kann ZnO in Form von Nanopartikeln in Ölen, als Komposit mit Polymeren oder auch als klassische Beschichtung auf verschiedenen Oberflächen verwendet werden [11–14]. Zabinski et al. untersuchten dazu das tribologische Verhalten von ZnO in Abhängigkeit der Morphologie der ZnO-Kristalle [49]. Mithilfe einer kristallinen Schicht mit definierter Morphologie konnten niedrigere Reibungskoeffizienten ($\mu=0,1-0,3$) als mit nicht-strukturiertem ZnO ($\mu = 0,6$) erzielt werden. Die Autoren führen das auf eine mögliche plastische Verformung der Kristalle zurück, welche ebenfalls bei Keramiken dokumentiert ist. Diese plastische Verformung wurde bei amorphem ZnO nicht beobachtet.

Chai et al. untersuchten in einer weiteren Studie die Tribologie von Nano-ZnO auf Silicium mittels Rasterkraftmikroskopie [14]. Die Reibungsminderung des Zinkoxid führen die Autoren auf eine geringere Härte des Materials im Vergleich zum Silicium hin. Die Zinkoxid-Kristalle besitzen demnach einen geringeren Scherwiderstand als das darunter liegende Substrat, wodurch eine niedrige Reibung erzielt wird.

Neben einer reibungs- und verschleißmindernden Wirkung eines Umformhilfsmittels werden oftmals noch weitere Anforderungen an derartige Beschichtungen in der Fertigung von Bauteilen für die Automobilindustrie gestellt. Hierzu zählt z.B. eine

haftvermittelnde Eigenschaft zu nachfolgend aufgetragenen organischen Beschichtungen (z.B. Lackierungen). Nanoskaliges Zinkoxid gilt dabei als möglicher Kandidat für eine Beschichtung von verzinkten Stahloberflächen. Erste Studien zeigen eine erhöhte Adhäsion von Epoxid-basierten Polymeren auf ZnO-beschichteten verzinkten Feinblechen und einen höheren Korrosionsschutz im Vergleich zu unbehandelten Substraten [50–52]. So könnten z.B. auch automobiltypische Folgeprozesse (z.B. Kleben, Lackierung) durch eine derartige Beschichtung verbessert werden. Eine dezidierte oberflächenchemische Untersuchung im Hinblick auf die Kristallstruktur und Morphologie der nanoskaligen ZnO-Beschichtung wurde jedoch nicht durchgeführt. Zn-Al-Mg überzogenes Feinblech, das ebenfalls in der Automobilindustrie eingesetzt wird, wurde bisher ebenfalls nicht berücksichtigt. Auch fehlt eine Untersuchung und Bewertung der tribologischen und tribochemischen Eigenschaften einer solchen Beschichtung auf den genannten veredelten Stahlsubstraten.

In den genannten Ausarbeitungen von Ozcan et al. wurde auf ein nasschemisches Tauchverfahren zurückgegriffen, um die nanoskalige Beschichtung auf den Substraten zu erzeugen. Die Aufbringung einer nanoskaligen ZnO-Beschichtung kann auch über eine elektrochemische Verfahrensweise oder Gasphasenabscheidung erfolgen [53–56], wobei das genannte Tauchverfahren eines der am häufigsten verwendete Verfahren darstellt. In dieser Ausarbeitung wird daher ebenfalls auf ein derartiges Verfahren zurückgegriffen.

2.4 Oberflächenanalytische Methoden

2.4.1 Konfokale Raman-Mikroskopie (CRM)

Die Raman-Spektroskopie stellt, neben der Infrarotspektroskopie, das am häufigsten verwendete schwingungsspektroskopische Analyseverfahren dar. Im Zuge dieser Arbeit wurde ein konfokales Raman-Mikroskop verwendet. Dieses stellt ein Kombinationsverfahren bestehend aus einem Raman-Spektroskop und einem konfokalen Mikroskop dar. Im Folgenden werden die Grundlagen der Raman-Spektroskopie und der konfokalen Mikroskopie erläutert.

2 Theoretische Grundlagen

Die Raman-Spektroskopie geht auf entsprechende Beobachtungen und grundlegende Untersuchungen von Chandrasekhara Venkata Raman zurück. Er stellte fest, dass neben der üblichen elastischen Streuung von monochromatischem Licht an Molekülen auch eine inelastische Streuung auftritt [57, 58]. Bei der elastischen Streuung wird das gestreute Licht mit der gleichen Wellenlänge wie zuvor reemittiert, während bei der inelastischen Streuung eine Veränderung der emittierten Wellenlänge zu beobachten ist. Sowohl die elastische als auch inelastische Streuung erfolgen durch eine Wechselwirkung der Photonen aus der Anregungsquelle mit den Probemolekülen [59]. Zunächst werden die Moleküle durch Absorption der Photonen auf ein höher energetisches (virtuelles) Niveau angehoben (s. Abb. 2.13).

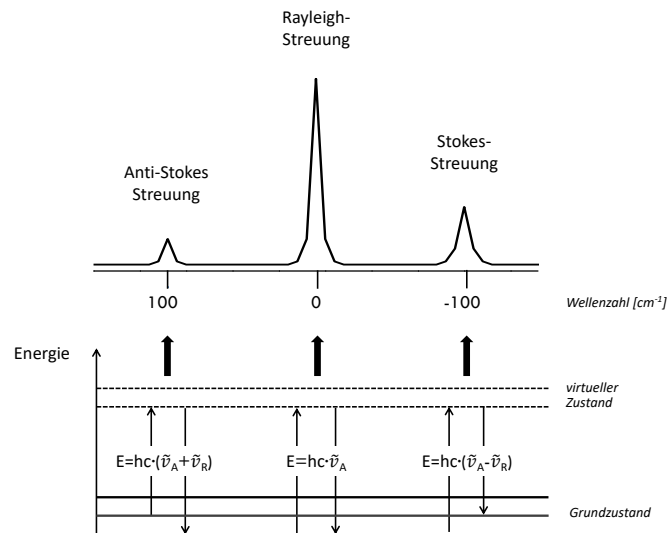


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung des Rayleigh-, Anti-Stokes-Raman und Stokes-Raman-Effektes. Bei Auftreten eines Stokes- und Anti-Stokes-Effektes werden Photonen mit einer veränderten Wellenlänge emittiert.

Bei der elastischen Streuung erfolgt die Relaxation aus dem virtuellen Niveau zurück auf den Grundzustand, wodurch eine Reemission von Licht mit der gleichen Wellenlänge bzw. dem gleichen Energiegehalt ($hc\tilde{\nu}_A$) wie zuvor erfolgt. Bei der inelastischen Streuung hingegen kommt es zu einem Energieübertrag zwischen den einfallenden

Photonen und der Probenmoleküle.

Die Relaxation der Moleküle kann dabei auf ein Energieniveau mit niedrigerer oder höherer Schwingungsenergie als vor der Anregung erfolgen. Gelangt das Molekül auf ein Niveau mit höherer Schwingungsenergie als vor der Anregung, ist der Energiegehalt der abgegebenen Photonen geringer als zuvor. Die Wellenlänge der emittierten Strahlung ist damit höher (Stokes-Effekt: $hc \cdot (\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_R)$). Erfolgt eine Relaxation des Moleküls auf ein energetisch niedrigeres Niveau, werden die Photonen mit einem höherem Energiebetrag und einer entsprechend niedrigeren Wellenlänge emittiert (Anti-Stokes Effekt: $hc \cdot (\tilde{\nu}_A + \tilde{\nu}_R)$).

Die Intensität des inelastisch gestreuten Lichts beträgt nur ca. $1/10^6$ der Gesamtintensität des eingestrahlt Lichts und ist von der Anregungsleistung (I_0), Anregungsfrequenz (ν), Anzahl (N) und Polarisierbarkeit ($\frac{\partial \alpha}{\partial Q}$) der angeregten Moleküle abhängig (s. Gl. 2.7).

$$I_R \propto \nu^4 I_0 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2 \quad (2.7)$$

Den größten Einfluss auf die Intensität der Raman-Streuung hat hierbei die Anregungswellenlänge bzw. -frequenz (um den Faktor ν^4). Je höher die Frequenz bzw. niedriger die Wellenlänge des einstrahlenden Lichts gewählt wird, umso höher ist auch die resultierende Raman-Intensität. In der Praxis kann die Anregung sowohl mit Licht aus UV, sichtbaren oder IR-nahen Wellenlängenbereich erfolgen. Notwendige Bedingung für die Beobachtung der Raman-Streuung ist eine Änderung der Polarisierbarkeit α der Moleküle. Diese ist ein Maß für die Deformierbarkeit der Elektronenhülle eines Moleküls in einem elektrischen Feld. Nur wenn die in Gl. 2.8 genannte Bedingung erfüllt wird, ist das entsprechende Molekül Raman-aktiv.

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \neq 0 \quad (2.8)$$

Delhaye et al. erkannten die Möglichkeit eine auf der Raman-Spektroskopie basierende Analyse mit einem Lichtmikroskop zu kombinieren, um auch eine orts aufgelöste Untersuchung zu ermöglichen [60]. In einem konventionellen Lichtmikroskop wird zu jedem Zeitpunkt ein großer Teil bzw. ein großes Volumen der Probe betrachtet.

2 Theoretische Grundlagen

Eine Beobachtung einzelner Ebenen komplex aufgebauter (z.B. mehrschichtiger) Proben kann so nur unzureichend durchgeführt werden. Eine Möglichkeit komplexe Proben zu analysieren bietet die Konfokalmikroskopie. Hierbei wird zu jedem Zeitpunkt nur ein Bruchteil der Probe unter dem Mikroskop betrachtet (Fokusebene), während andere Probenbereiche (z.B. höher oder tiefer liegende Schichten) ausgeblendet werden.

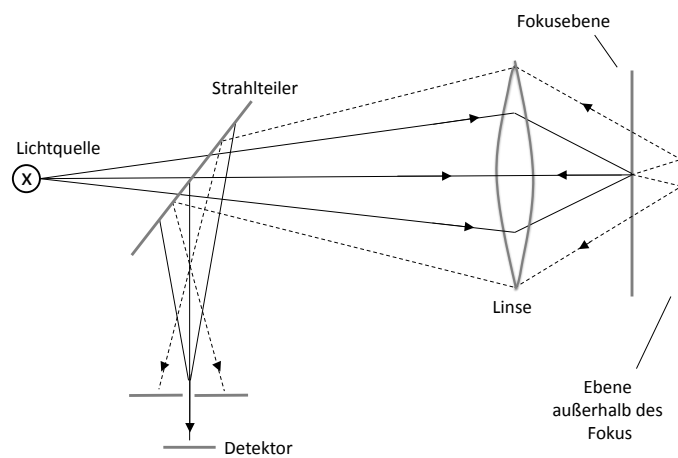


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung eines konfokal arbeitenden Objektivs. Das außerhalb der Fokusebene gestreute Licht (gestrichelte Linie) gelangt nicht zum Detektor.

Ein Präparat kann somit Ebene für Ebene untersucht werden, wodurch im Anschluss ein vollständiges Bild aller Ebenen aus den Einzelmessungen rekonstruiert werden kann. Durch die Kombination mit einer Raman-spektroskopischen Analyse kann eine hochaufgelöste optische und chemische Charakterisierung von Proben erfolgen. Die Probe wird dabei punktuell in einem zuvor ausgewählten Bereich abgerastert und in definierten Abständen ein Raman-Spektrum aufgenommen.

Durch Auswahl verschiedener Schwingungsbanden, welche z.B. charakteristisch für ein chemisches Molekül in der Probe auftreten, können Falschfarbenbilder erstellt werden, welche die Verteilung der ausgewählten Komponenten in dem beobachteten

Probenbereich darstellt. In der Literatur sind zahlreiche Studien über die Anwendung dieser Methode beschrieben [61–63]. Die Anzahl der Messpunkte und deren Abstand zueinander in x- und y-Richtung definiert die Auflösung (Pixelzahl) in dem erzeugten Bild.

In dieser Ausarbeitung wird die konfokale Raman-Mikroskopie zur schwingungsspektroskopischen Analyse der tribologischen Beschichtungen und deren chemischen Veränderung während der tribologischen Beanspruchung verwendet. Des Weiteren werden Raman-spektroskopische Flächenscans auf den beschichteten Oberflächen durchgeführt, um die Verteilung der Beschichtung auf dem Substrat zu bestimmen.

2.4.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Eine röntgenphotoelektronenspektroskopische Analyse (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) erlaubt die Untersuchung von Festkörpern und deren oberflächenchemische Zusammensetzung [64]. Die Untersuchung beruht auf dem Photoeffekt: Durch eine Anregung der Atome mit hochenergetischer Röntgenstrahlung werden Elektronen (meist aus den Orbitalen innerer Schalen) der zu untersuchenden Probe emittiert und deren kinetische Energie (E_{kin}) bestimmt. Dieser Mechanismus lässt sich vereinfacht in mehrere Teilprozesse darstellen:

- Anregung des Elektrons durch das eingestrahlte Photon
- Transport/Bewegung des Elektrons zur Oberfläche
- Austritt aus der Oberfläche

Die austretenden Elektronen können Materie nur wenige Nanometer durchdringen, was letztlich die Sensitivität dieser Methode zur Charakterisierung von oberflächennahen Schichten zeigt. Ein Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie der austretenden Elektronen (E_{kin}), der Anregungsstrahlung ($h\nu$), der Bindungsenergie (E_B) und der Austrittsarbeit des Spektrometers (ϕ_A) liefert Gl. 2.9.

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - \phi_A \quad (2.9)$$

2 Theoretische Grundlagen

Die Energie des freigesetzten Elektrons aus der Oberfläche resultiert somit aus der Differenz zwischen der Energie der Anregungsstrahlung, Bindungsenergie des Elektrons und der Austrittsarbeit. Letztere ist eine Konstante, die über Messung einer Komponente mit bekannter Bindungsenergie für das jeweilige Spektrometer einmalig bestimmt werden kann. Die Bindungsenergie ist charakteristisch für das jeweilige Element und wird durch die chemische Umgebung und den Bindungszustand bestimmt. Demnach lassen sich auch verschiedene Oxidationsstufen des gleichen Elementes anhand von XPS Untersuchungen unterscheiden. So ergeben sich bspw. bei einer Bindung zu Sauerstoff stärker gebundene Elektronen nahe des Atomkerns. Die austretenden Elektronen besitzen damit eine höhere Bindungsenergie als z.B. bei Verbindungen zu Kohlenstoff. Die axiale (Tiefen-) Auflösung dieser Methode liegt im Bereich zwischen 1-10 nm und erlaubt neben der qualitativen Analyse auch eine semiquantitative Untersuchung in oberflächennahen Schichten. Die Intensität der XPS-Peaks ist proportional zum Anteil des jeweiligen Elementes in der untersuchten Fläche. Die Angabe einer absoluten Menge wird aufgrund spezifischer Geräteparameter und Analysatoren nicht getätigt. Daher werden i.d.R. Konzentrationsverhältnisse der detektierten Elemente angegeben.

Die XP-Spektroskopie dient in dieser Ausarbeitung, neben der konfokalen Raman-Mikroskopie, zur Analyse der oberflächenchemischen Zusammensetzung der Substrate vor und nach der Applikation der tribologischen Beschichtungen. Anhand der Detailspektren wird die initiale Zusammensetzung der Oberfläche nach alkalischer Reinigung und die entstandenen Reaktionsprodukte nach der Beschichtung bestimmt. Die XP-Spektroskopie liefert damit zusätzliche Informationen über die Beschichtungen, während komplementär die Verteilung der Beschichtung durch Raman-mikroskopische Untersuchungen bestimmt werden kann.

2.4.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie (engl. *X-ray diffraction*, XRD) beschreibt ein zerstörungsfreies Messverfahren, in welchem die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallstrukturen erfasst wird. Diese Methode kann zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Kristallsystemen und Phasenzusammensetzungen verwendet wer-

den.

Die Eigenschaften von Röntgenstrahlen sind denen anderer elektromagnetischer Wellen (z.B. optischem Licht) ähnlich. Die Wellenlänge von Röntgenstrahlen beträgt wenige Pikometer und liegt damit in einem ähnlichen Bereich wie Atome bzw. deren Anordnung in einem Kristallgitter. Nach Bragg tritt die Beugung dabei selektiv an einer Netzebenenschar (gekennzeichnet durch einen Netzebenenabstand d_{hkl}) im Kristallgitter auf [65]. Die Röntgenstrahlung wird unter einem definierten Winkel (θ) im Kristallgitter gebeugt und wird gemäß dem Reflexionsgesetz unter dem gleichen Winkel gestreut bzw. reflektiert.

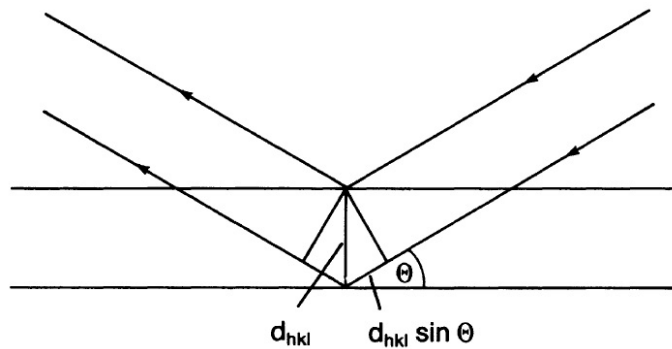


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der Beugung von Röntgenstrahlung an einer Netzebenenschar nach Bragg [66].

Dabei treten Interferenzen (Verstärkung/Auslöschung) zwischen den reflektierten Strahlen auf. Eine konstruktiv verstärkende Interferenz tritt jedoch nur dann auf, wenn der Weglängenunterschied (der an verschiedenen Netzebenen gestreuten Röntgenstrahlung) ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge α ist. Dies ist wiederum vom Netzebenenabstand (d_{hkl}) im Kristallgitter abhängig. Der Zusammenhang zwischen der Wellenlänge der Röntgenstrahlung (α), Einfallswinkel (θ), Netzebenenabstand (d) und Beugungsordnung (n) wird durch die Bragg-Gleichung hergestellt und gilt gleichsam als Bedingung für das Auftreten der Beugungsinterferenz.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (2.10)$$

2 Theoretische Grundlagen

Durch eine kontinuierliche Messung der Probe unter verschiedenen Anregungswinkeln werden die Gitterabstände im Kristall erfasst. So lassen sich letztlich Gitterparameter und die Kristallstruktur bestimmen. Die Röntgendiffraktometrie dient in dieser Arbeit zur Charakterisierung der tribologischen Beschichtungen und der Bestimmung der Kristallorientierung.

2.5 Mikroskopische Methoden

2.5.1 Konfokale 3D-Mikroskopie

Die konfokale 3D-Mikroskopie stellt ein Verfahren zur visuellen Darstellung von Probenoberflächen, Beschreibung deren Topografie und Erfassung oberflächentypischer Kennwerte (z.B. Rauheit) dar. Wie bereits in Kap. 2.4.1 erwähnt, basiert die konfokale Messtechnik auf der zunächst partiellen Erfassung einer Probe in unterschiedlichen Ebenen. Aus diesen Einzelbildern aus unterschiedlichen Ebenen der Probe kann schließlich ein Gesamtbild erstellt werden, welches die geometrische Gestalt und Form der Probe wiedergibt. Die theoretische laterale Auflösung eines solchen Systems wird durch die eingesetzte Strahlungsquelle (λ) und der numerischen Apertur (NA) des Objektivs bestimmt. Der Zusammenhang ist in Gl. 2.11 gegeben:

$$R = 0,64 \frac{\lambda}{NA} \quad (2.11)$$

Im Rahmen dieser Ausarbeitung wird diese Methode angewandt, um die Topografie und Rauheit der Zn-Al und Zn-Al-Mg Überzüge zu bestimmen. Da die verwendeten Überzüge bei der Herstellung einer oberflächennahen Formänderung (Dressierverfahren) unterzogen werden, ist die Topografie der Oberfläche dabei von besonderer Bedeutung für das Reaktionsverhalten nachfolgend aufgebrachtter Beschichtungen [67].

2.5.2 Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie (FE-REM/EDX)

Mithilfe der Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (FE-REM) können Proben und Oberflächen mit einer Auflösung untersucht werden, welche weit unter der konventioneller Lichtmikroskope (ca. $0,2 \mu\text{m}$) liegt [68, 69]. Die theoretische Auflösung eines Lichtmikroskops ist von der Wellenlänge (λ), dem Brechungsindex (n) und dem Konvergenzwinkel (α) abhängig [70]:

$$d = 0,64 \frac{\lambda}{n \sin(\alpha)} \quad (2.12)$$

Da statt dem sichtbaren Licht als Beleuchtungsquelle ein Elektronenstrahl, dessen Wellenlänge nur wenige Angström (\AA) aufweist, zur Anregung im Rasterelektronenmikroskop verwendet wird, können bedeutend höhere Auflösungen erzielt werden. Mit einem Brechungsindex von $n=1$ im Vakuum und vernachlässigbaren Konvergenzwinkel im Elektronenmikroskop gilt:

$$d = \frac{0,61\lambda}{\alpha} \quad (2.13)$$

Je nach apparativem Aufbau können mit modernen Elektronenmikroskopen Auflösungen von bis zu 5 nm erreicht werden. Dabei wird ein Elektronenstrahl (Primärelektronen) über die Probe geführt (gerastert), welcher gebündelt (Durchmesser von ca. $0,01 \mu\text{m}$) auf die Oberfläche der zu untersuchenden Probe auftrifft. Der durch eine Feldemitter-Kathode erzeugte Elektronenstrahl wird aus einer monokristallinen Nadelspitze aus der Kathode heraus beschleunigt und durch Ablenkspulen auf die Oberfläche geleitet. Vorteil einer Feldemitter-Kathode ist ein dünner Primärelektronenstrahl, wodurch die erreichbare Auflösung nochmals erhöht wird.

Das Auftreffen der Anregungselektronen (1-50 keV) führt zu einer Reihe oberflächen-naher Effekte, bei welchen u.a. Sekundärelektronen (SE) und Rückstreuelektronen (RE) aus der Oberfläche gelöst werden (s. Abb. 2.16). Als Sekundärelektronen gelten die Elektronen, welche eine Energie von $< 50 \text{ eV}$ besitzen und in einer oberflächen-nahen Schicht der Probe (ca. $1-10 \cdot 10^{-7} \text{ m}$) erzeugt werden. Durch geeignete Elek-

2 Theoretische Grundlagen

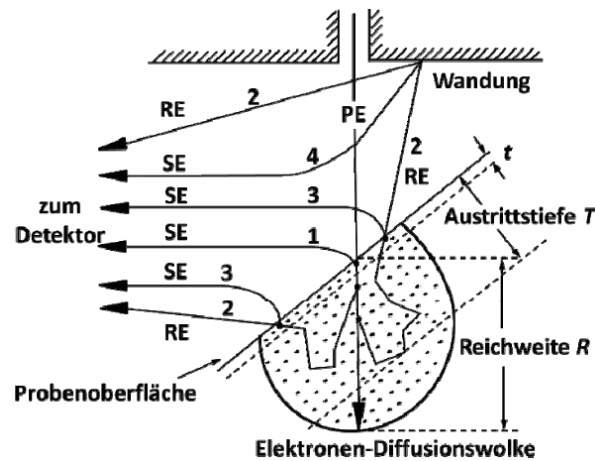


Abbildung 2.16: Darstellung der oberflächennahen Effekte bei Auftreffen eines geführten Elektronenstrahls (PE) auf eine Oberfläche im Rasterelektronenmikroskop. Sekundär- und Rückstreuerelektronen (SE/RE) werden zum Detektor geleitet und dienen zur Abbildung der Probenoberfläche [68].

tronendetektoren (z.B. Everhart-Thornley-Detektor), an denen eine Saugspannung angelegt wird, werden die austretenden Elektronen aufgefangen. Je größer der Winkel zwischen der Oberflächennormalen und dem Elektronenstrahl gewählt wird, umso mehr Sekundärelektronen werden erzeugt (Neigungskontrast). Sekundärelektronen eignen sich daher besonders zur Darstellung der Topografie von Oberflächen. Neben Sekundärelektronen werden aus einem größeren Bereich um den auftreffenden Elektronenstrahl auch Rückstreuerelektronen erzeugt. Diese werden mit > 50 eV definiert und hängen von der Ordnungszahl des Probenmaterials ab, wodurch sich insbesondere Materialkontraste darstellen lassen. Die Analyse findet im Hochvakuum statt, um eine Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit Atomen bzw. Molekülen der Luft zu vermeiden.

FE-REM Untersuchungen in Kombination mit der elektronendispersiven Röntgenspektroskopie erlauben neben einer optischen Visualisierung auch eine elementspezifische Analyse der Oberfläche. Durch einen gezielten Beschuss der Oberfläche wird dabei die elementare Zusammensetzung der Probe bestimmt. Beim Auftreffen

2.5 Mikroskopische Methoden

hochbeschleunigter Elektronen auf die Atome werden zunächst Elektronen innerer Schalen herausgeschlagen (Tiefenionisation). Die entstandene Lücke wird durch ein Elektron aus energiereicheren Schalen besetzt, wodurch Röntgenstrahlung entsprechend der Differenz der beiden Schalen freigesetzt. Diese Röntgenquanten sind charakteristisch für das jeweilige Element und geben so Aufschluss über die elementare Zusammensetzung der Oberfläche. Die EDX-Spektren dienen zur qualitativen und quantitativen Untersuchung von Oberflächen.

In der vorliegenden Ausarbeitung wird dieses Verfahren zur Untersuchung der Schicht- und Kristallmorphologie der tribologischen Beschichtungen verwendet. Ferner werden die in den tribologischen Untersuchungen erzeugten Reibspuren bezüglich der Bildung eines Schmierfilms und des Verhaltens der Beschichtung untersucht.

3 Material und Methoden

3.1 Verwendete Substrate

Als Substrat für die Untersuchungen wurde großtechnisch gefertigtes feuerverzinktes Feiblech der thyssenkrupp Steel Europe AG verwendet. Es handelt sich um dressiertes Material, welches u.a. für den Außenhautbereich in der Automobilindustrie eingesetzt wird. Dabei wurden sowohl Zink-Aluminium (Zn-Al) als auch Zink-Aluminium-Magnesium (Zn-Al-Mg) Überzüge verwendet (s. Tab. 3.1).

Tabelle 3.1: *Zusammensetzung der metallischen Überzüge der in dieser Ausarbeitung verwendeten feuerverzinkten Feibleche. Die chemische Zusammensetzung wurde mittels GDOES bestimmt. Die Rauheit wurde mithilfe eines Konfokalmikroskops ermittelt.*

	Schichtgewicht	Schichtdicke	Rauheit R_a	Zn	Al	Mg
	[g/m ²]	[μ m]	[μ m]		[%]	
Zn-Al	52,8	7,5	1,56	99,27	0,73	0
Zn-Al-Mg	48,1	6,8	1,39	97,5	1,50	1

3 Material und Methoden

Das Feinblech wurde im Anschluss an die Verzinkung einem Dressierverfahren unterzogen. Durch ein Dressieren wird die Oberfläche des Feinblechs aufgeraut und dieser eine definierte Struktur gegeben, welche das Reaktions- und Beschichtungsverhalten der Oberfläche nachhaltig verändert (s. Kap. 2.1). Das Aufrauhverfahren dient zur Verbesserung des optischen Erscheinungsbildes des Feinblechs und z.T. für eine Einstellung mechanischer Kennwerte (z.B. Streckgrenze) des Materials. In den nachfolgenden Untersuchungen wird neben dem Einfluss der oberflächenchemischen Zusammensetzung der Feinbleche auch der Einfluss der Dressierstruktur auf die Beschichtung bestimmt. FE-REM Aufnahmen der Oberfläche und entsprechenden Querschliffe der verwendeten Zn-Al und Zn-Al-Mg Überzüge sind in Abb. 3.1 dargestellt.

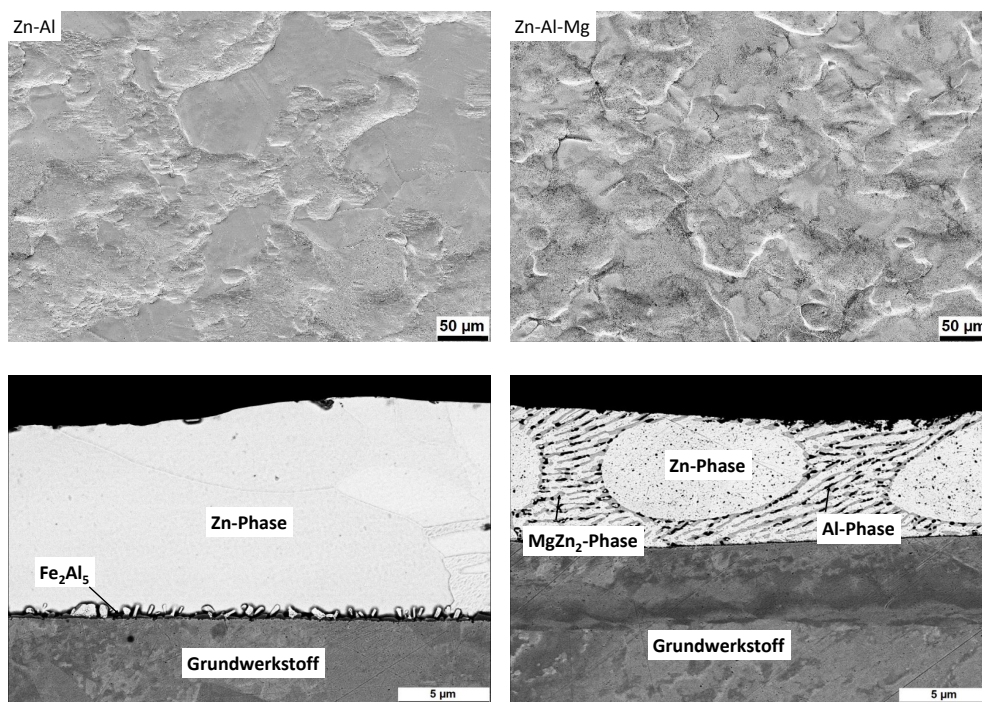


Abbildung 3.1: FE-REM Aufnahmen des verwendeten Zn-Al und Zn-Al-Mg überzogenen Feinblechs (oben) und entsprechende Querschliffe (unten).

Dabei ist deutlich der homogene Schichtaufbau des Zn-Al Überzugs gegenüber der

heterogenen (phasenabhängigen) Zn-Al-Mg Beschichtung sichtbar.

3.2 Probenpräparation

3.2.1 Sulfat-basierte Beschichtung

Das feuerverzinkte Material wurde vor der Beschichtung mittels einer automatisierten Spritz- und Entfettungsanlage (Wesero Hightec GmbH) gereinigt. Veredeltes Feinblech wird nach der Verzinkung i.d.R. mit einem Korrosionsschutzöl beschichtet, um eine Korrosion während des Transports und der Lagerung zu verhindern. Da das Korrosionsschutzöl die nachfolgende Beschichtung stören könnte, wird dieses vor der Beschichtung mit dem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zunächst entfernt. Die Proben durchlaufen dazu zwei alkalische Reinigungsbäder (pH~10-11) zur Entfernung jeglicher Verschmutzungen von der Oberfläche. Daraufhin folgt ein Bad mit entsalztem Wasser um Rückstände der Reiniger zu entfernen. Die Trocknung erfolgt im Luftstrom. In Tab. 3.2 werden die Reinigungsschritte und entsprechenden Parameter zusammengefasst.

Tabelle 3.2: *Prozessschritte zur Reinigung und Substratpräparation des feuerverzinkten Materials vor Beschichtung mit der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung.*

Prozessmedium	Parameter	Dauer
Ridoline® C72	$70 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 11, 8 g/L	8s
Ridoline® 1340	$70 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 10, 16-20 g/L	8s
Entsalztes Wasser	$70 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 $\mu\text{S}/\text{cm}$	8s
Trocknung im Luftstrom	-	8s

3 Material und Methoden

Die Applikation der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Beschichtung erfolgte direkt im Anschluss der Reinigung mittels eines Chemcoaters (Werner Mathis AG). Bei der hier verwendeten Methode taucht eine Dosier- bzw. Schöpfwalze zunächst in den Vorlagebehälter der Lösung ein und nimmt die darin enthaltene Lösung auf. Diese überträgt die Dosierwalze an die Applikationswalze. Die Applikationswalze überträgt die Lösung auf das zu beschichtende Substrat, welches zwischen der Auftrags- und Transportwalze gegeben wird. Es handelt sich hierbei um ein No-rinse Verfahren und kommt somit ohne eine nachgeschaltete Spülung des Substrates und entsprechend ohne Abwässer aus.

Die Menge des Nassfilms und letztlich des Sulfates auf dem Substrat wird über die Geschwindigkeit von Transport- und Auftragswalze und der Dicke des Nassfilms auf der Auftragswalze gesteuert. Die Beschichtung der Proben erfolgte aus einer wässrigen Lösung, in welche das $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zuvor gelöst wurde. Die Sulfatkonzentration in der Lösung wurde auf $c(\text{SO}_4^{2-})=0,7 \text{ mol/L}$ eingestellt. In Abb. 3.2 ist die Beschichtung mittels eines Chemcoaters schematisch dargestellt.

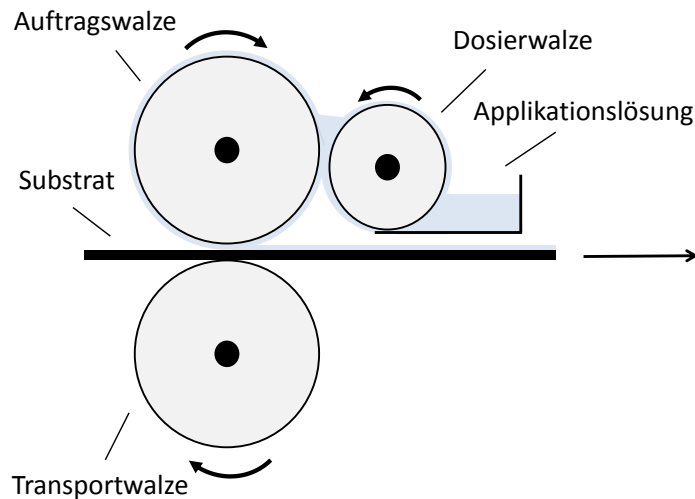


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Beschichtung eines Zn-Al Feinblechs mit einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung im Chemcoater.

3.2 Probenpräparation

Die zunächst mit einem Nassfilm beschichteten Proben wurden in einen Ofen eingebracht (PMT: 77°C, 35s) um das Lösungsmittel (Wasser) zu entfernen. Für die entsprechenden Untersuchungen wurden verschiedene Schichtgewichte im Bereich von 10-40 mg Schwefel/m² aufgebracht, um die Auswirkungen unterschiedlicher Mengen des Sulfates auf das tribologische Verhalten zu erörtern.

Die Schwefelmenge wurde durch Ablösung des aufgetragenen Sulfates von der Oberfläche des Feinblechs nach DIN 10111 bestimmt [71]. Die Menge des Sulfates in der resultierenden Lösung wurde mittels ICP-OES bestimmt (Spectro Analytical Instruments GmbH) und bezogen auf den Schwefel auf die abgelöste Fläche zurückgerechnet.

3.2.2 Synthese der nanoskaligen Zinkoxid-Beschichtung

Für die Synthese der ZnO-Nanokristalle wurde ein nasschemisches Tauchverfahren gewählt. Neben der Gasphasenabscheidung (PVD-Verfahren) und elektrochemischen Präparationsmethoden stellt die nasschemische Synthese eine der am häufigsten verwendete Methode zur Herstellung nanoskaliger Zinkoxidschichten dar [54,72,73]. Die nasschemische Präparation geht auf die erstmalige Beschreibung durch L. Vayssieres zurück [74]. Die Synthese basiert auf einer Reaktion zwischen Zinknitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) und Hexamethylentetramin (HMTA, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) in einer wässrigen Lösung.

Um eine reproduzierbare Synthese und Applikation auf dem Zn-Al und Zn-Al-Mg Feinblech zu ermöglichen, wurden die Proben zunächst entölt und gereinigt. Verunreinigungen auf der Oberfläche können das Wachstum des nanoskaligen ZnO auf dem Substrat stören und die Belegung der Oberfläche dadurch beeinträchtigen. Die Proben wurden jeweils mit n-Hexan und Ethanol zunächst im Ultraschallbad (10 min) gereinigt und danach im Argon-Strom getrocknet. Zur Entfernung letzter Ölrreste und anorganischer Verunreinigungen wurde Ridoline C72 (Henkel AG & Co. KGaA) verwendet. Hierbei handelt es sich um einen alkalischen Reiniger auf Basis von Natriumhydroxid. Dazu wurde eine Lösung von 30 g/L angesetzt und auf 55°C erwärmt. Die Proben wurden für 30 s in die Reinigungslösung eingetaucht. Anschließend wurden diese mit dest. H₂O abgespült und im Argon-Strom getrocknet.

3 Material und Methoden

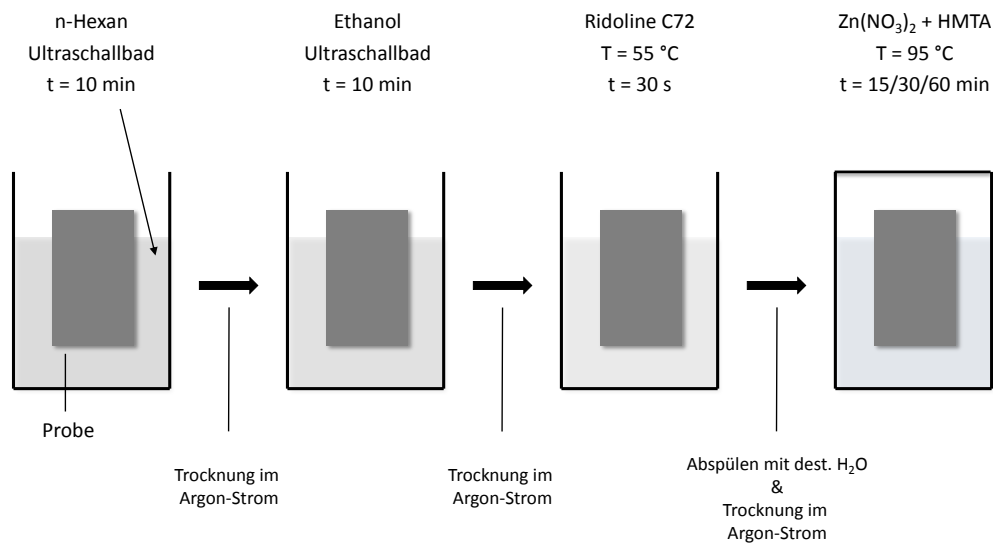


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Probenpräparation zur Beschichtung des feuerverzinkten Feinblechs (Probe) mit ZnO. Die Beschichtung des ZnO findet in einem geschlossenen Gefäß statt, um ein Verdampfen des Wassers zu verhindern.

Für die Synthese der nanoskaligen ZnO Beschichtung auf dem feuerverzinkten Feinblech wurde eine äquimolare Lösung aus $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ verwendet. Die Konzentration betrug jeweils 0,05 mol/L. Die Stahlproben wurden direkt im Anschluss der Reinigung in die Applikationslösung getaucht. Der Beschichtungsprozess erfolgte im Trockenschrank, welcher auf 95 °C eingestellt wurde. Die Applikation erfolgte in einem geschlossenen Glasbehälter, um ein Verdampfen des Wassers (Lösungsmittel) aus dem Beschichtungsgefäß zu unterbinden. Die Beschichtungszeit wurde im Zuge dieser Untersuchung variiert und betrug 15, 30 und 60 min. Nach Beendigung wurden die Proben mit dest. H₂O abgespült und mittels Argon getrocknet.

3.3 Verwendete Chemikalien

Die oberflächenanalytische und tribologische Charakterisierung der Beschichtung wurde direkt im Anschluss an den Beschichtungsprozess durchgeführt.

3.3 Verwendete Chemikalien

In Tab. 3.3 sind die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien und Substanzen aufgeführt.

Tabelle 3.3: Auflistung verwendeter Chemikalien

Chemikalie	Lieferant/Hersteller
Ammoniumsulfat	Sigma Aldrich
Ammoniumzinksulfat	Sigma Aldrich
Ethanol	Merck KGaA
Hexamethylenetetramin	Merck KGaA
n-Hexan	LGC S. Promochem
Natriumcitrat	Alfa Aesar
PL3802 -39S	Fuchs Europe GmbH
Ridoline C72	Henkel KGaA
Squalan	Merck KGaA
Zinkacetat	Alfa Aesar
Zinknitrat-Hexahydrat	AppliChem GmbH

3.4 Parameter der Analysemethoden

3.4.1 Konfokale Raman-Mikroskopie

Für die Raman-spektroskopischen Untersuchungen wurde ein alpha300 R (WITec GmbH, Ulm) eingesetzt. Als Anregungsquelle dient ein Ar^+ -Laser mit einer Wellenlänge von 488 nm. Dabei wurde ein WITec UHTS 300 Spektrometer (gekühlt

3 Material und Methoden

auf -60°C) verwendet. Raman-spektroskopische Flächenscans, die Darstellung der Falschfarbenbilder und die Berechnung der CCD cts. für einzelne Bereiche der Probe erfolgte mittels WITec Project (Version 2.10). Sofern im Text nicht anders vermerkt, erfolgte die Untersuchung mit einem 50x Objektiv und einer Numerischen Apertur (NA) von 0,7.

3.4.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

XPS Untersuchungen wurden an einem Quantum 2000 ESCA (Physical Electronics Inc.) durchgeführt. Zur Anregung dient eine monochromatische $\text{AlK}\alpha$ -Strahlung mit einem Spotdurchmesser von $100 \times 100 \mu\text{m}$. Die Spektren wurden in einem Winkel von 45° zur Oberfläche aufgenommen. Als Referenz dient das C1s Signal bei 284,4 eV. Die Berechnung der elementaren Zusammensetzung erfolgt anhand der Detailspektren der jeweiligen Elemente. Zur Auswertung der Spektren wurde die Software MultiPak Version 9.0 verwendet.

3.4.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen der Sulfat-basierten Beschichtungen wurden an einem FE-SEM Merlin (Carl Zeiss AG) gekoppelt mit einem EDX-Analysesystem (Ametek GmbH) durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung lag einem Bereich von 5-10 kV bei einem Arbeitsabstand von ca. 4-13 mm. Dabei wurde ein SE2-Detektor verwendet.

Die nanokristallinen Beschichtungen wurden in einem LEO 1530 (Carl Zeiss AG) untersucht. Die Beschleunigungsspannung wurde zwischen 1-15 kV gewählt. Der Arbeitsabstand lag im Bereich von 2-17 mm. Es wurde ein SE2-Detektor verwendet.

3.4.4 Konfokale Mikroskopie

Die Topografie und Rauheit des verwendeten Feinblechs wurde über ein $\mu\text{surf mobile}$ (NanoFocus AG) bestimmt. Die topografische Darstellung erfolgt über $\mu\text{soft analysis}$

premium (Version 6.2).

3.4.5 Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen wurden an einem Panalytical X'Pert Pro MPD (Panalytical GmbH) durchgeführt. Als Röntgenquelle dient eine Co-Anode mit einer Wellenlänge von 0,1789 nm bei einer 40 kV/40 mA Leistung.

3.4.6 Pin-on-Disk Tribometer

Tribologische Untersuchungen wurden an einem konventionellen Pin-on-Disk Tribometer durchgeführt. Als Gegenkörper wurde eine Stahlkugel (Wälzlagerstahl - 100Cr6) mit einer Härte (HRC) von 62 verwendet. Als Prüfkörper wurden Proben mit einem Durchmesser von 50 mm verwendet. Die Normalkraft betrug 30 N. Der Durchmesser der Reibspur beträgt 20 mm. Bei einer Geschwindigkeit von einer Umdrehung pro Minute (1 rpm) entspricht dies einer Geschwindigkeit von ca. 1,05 mm/s. Die Testdauer betrug 10 Umdrehungen pro Probe. Die Untersuchung wurde bei einer Probentemperatur von 60 °C durchgeführt. Über eine im Tribometer verbaute Heizplatte wurde eine konstante Temperatur während der Messung gewährleistet. Tab. 3.4 stellt eine Übersicht der verwendeten Parameter dar. Die Beschichtungen wurden unter

Tabelle 3.4: *Gewählte Untersuchungsparameter im Pin-on-Disk Tribometer.*

Parameter	
Umdrehungsgeschwindigkeit	1,05 mm/s
Normalkraft	30 N
Probentemperatur	60 °C
Prüfstrecke (gesamt)	ca. 60 cm

trockenen als auch öl-haltigen Bedingungen untersucht. Unter öl-haltigen Bedingungen wurden vor der Messung 10 µL Squalan (C₃₀H₆₂) mittels einer GC-Spritze auf die beschichteten Proben aufgebracht und gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt.

3 Material und Methoden

Dies entspricht einem Schichtgewicht des Squalan von $4,1 \text{ g/m}^2$.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Sulfat-basierte Umformhilfsmittel¹

4.1.1 Allgemeines

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen an einer Beschichtung auf Basis von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ als Umformhilfsmittel für feuerverzinktes Zn-Al Feinblech beschrieben. Die Beschichtung erfolgte über eine wässrige $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung in einem Chemcoater (s. Probenpräparation in Kap. 3.2.1). Direkt im Anschluss an den Beschichtungsprozess erfolgte ein Trocknungsschritt zur Verdampfung des Wassers.

Im ersten Schritt zur Untersuchung dieser Sulfat-basierten Beschichtung galt es zunächst, die nach der Trocknung resultierende Schicht auf dem Feinblech zu charakterisieren. So sollte eine mögliche Reaktion an der Grenzfläche zwischen dem Zinküberzug und der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung während der Beschichtung identifiziert werden. Dazu wurde die Oberfläche des Feinblechs nach der Beschichtung mit der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung mittels XPS, konfokaler Raman-Mikroskopie und FE-REM/EDX analysiert.

Ein weiterer Fokus dieser Untersuchungen lag auf der Verteilung der Beschich-

¹Teile dieses Kapitels wurden bereits in C. Timma et al. *Applied Surface Science* 390 (2016) S. 784–794 veröffentlicht

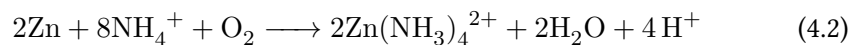
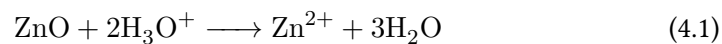
4 Ergebnisse und Diskussion

tung auf dem Substrat. Wie bereits in Kap. 3.1 beschrieben, wurde das Feinblech nach der Verzinkung einem Dressiervorgang unterzogen, wodurch eine komplexe Oberflächenstruktur aus dressierten (*Täler*) und nicht-dressierten Bereichen (*Plateaus*) entsteht. So wurde die Verteilung der Beschichtung in Abhängigkeit von der Oberflächentopographie untersucht.

Auf den Ergebnissen der Oberflächenanalytik aufbauend, erfolgte die tribologische Untersuchung der charakterisierten Beschichtung im Pin-on-Disk Tribometer. Die Tribologie wurde unter trockenen und öl-haltigen Bedingungen untersucht. Dabei wurde sowohl die Reibspur auf der Oberfläche der Probe als auch die Kugel bzw. die Verschleißkalotte untersucht. So sollten die tribologischen und tribochemischen Eigenschaften der Beschichtung bestimmt und identifiziert werden.

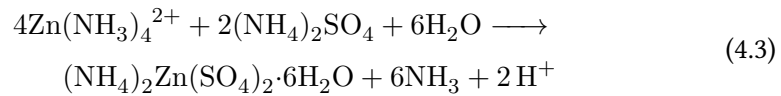
4.1.2 Charakterisierung der Beschichtung

Eine mögliche Reaktion von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mit einem Zinksubstrat wurde von Lobnig et al. vorgestellt [75]. Die Autoren der Studie untersuchten den Korrosionsprozess von Zinksubstraten (99,999 %) unter $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Partikeln in einem Temperaturbereich von 300-373 K. Um das Reaktionsverhalten in einem wässrigen Milieu zu simulieren, wurde eine Luftfeuchtigkeit im Bereich von 70-90 % eingestellt. Die Reaktion des Zinksubstrats mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ soll dabei in mehreren aufeinanderfolgenden Schritten ablaufen, wobei ZnO und oberflächennahes Zink zunächst aus dem Substrat gelöst werden [75–77]:

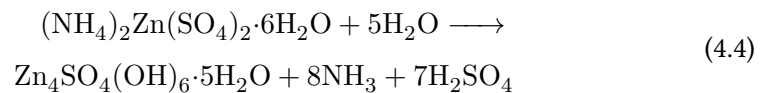


Gemäß Gl. 4.2 bildet sich ein $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ -Komplex, welcher mit den in der Lösung enthaltenen SO_4^{2-} -Ionen weiterreagiert:

4.1 Sulfat-basierte Umformhilfsmittel



Bei relativen Luftfeuchtigkeiten von ca. 90 % konnte eine Bildung von Zinkhydroxysulfat ($\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) und Freisetzung von NH_3 beobachtet werden.



Die in Gl. 4.1 - 4.4 dargestellten Reaktionen sollen im vorliegenden Kapitel als Anhaltspunkt dienen, welche Reaktionen zwischen der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung und dem verzinkten Feinblech auftreten können.

Die resultierende Beschichtung auf dem verzinkten Feinblech wurde mittels XPS und konfokaler Raman-Mikroskopie charakterisiert. Die Kombination der genannten Methoden erlaubt damit eine elementspezifische Untersuchung der Beschichtung (XPS) als auch eine schwingungsspektroskopische Identifizierung (konfokale Raman-Mikroskopie) möglicher Reaktionsprodukte auf dem Substrat. Im Vorfeld dieser Untersuchungen konnte kein Unterschied der oberflächenchemischen Zusammensetzung in Abhängigkeit des Schichtgewichtes der Sulfat-Beschichtung (10 - 40 mg S/m²) festgestellt werden. Daher erfolgt die Charakterisierung der Beschichtung exemplarisch bei einem Schichtgewicht von 26 mg S/m² (sofern nicht anders vermerkt).

4.1.2.1 XPS-Untersuchungen

In Abb. 4.1 sind die XP-Detailspektren eines feuerverzinkten Feinblechs nach Beschichtung mit einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung dargestellt. Aus den Detailspektren wurden die Peakmaxima bzw. Bindungsenergien der entsprechenden Elemente ermittelt (s. Tab. 4.1).

4 Ergebnisse und Diskussion

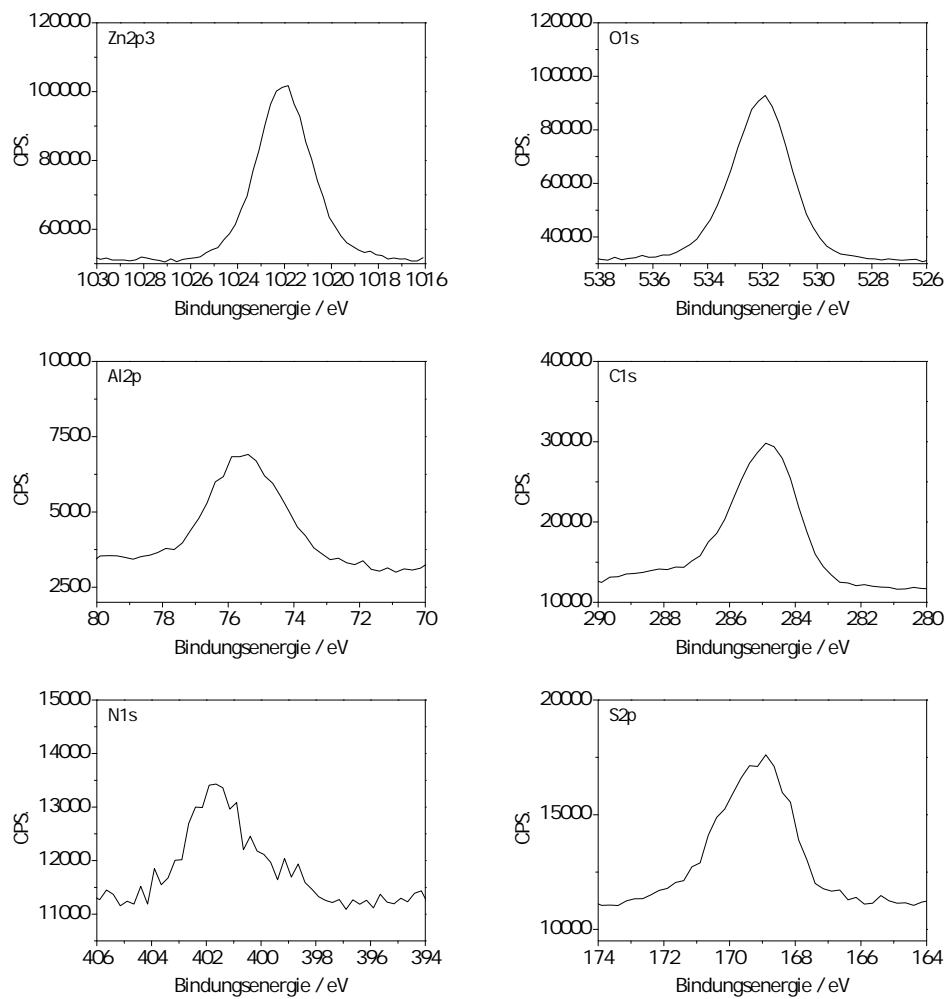


Abbildung 4.1: XP-Detailspektren auf einem feuerverzinkten Feinblech nach der Beschichtung mit einer wässrigen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung ($c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,7 \text{ mol/L}$). Die ermittelten Bindungsenergien aus den Detailspektren sind in Tab. 4.1 aufgelistet. Das Schichtgewicht der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Beschichtung betrug 26 mg S/m^2 .

4.1 Sulfat-basierte Umformhilfsmittel

Tabelle 4.1: Mittels XPS bestimmte Bindungsenergien ausgewählter Elemente auf einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -beschichteten Probe (Schichtgewicht: 26 mg S/m²).

	Zn2p _{3/2}	O1s	Al2p	C1s	N1s	S2p
	[eV]					
Z + AS	1221,8	531,9	75,6	284,4	401,6	169,2

Das Zn2p_{3/2}-Signal zeigt eine Bindungsenergie bei 1221,8 eV und kann der Bindungsenergie von Zn²⁺ in Zn(OH)₂ oder auch ZnO zugeordnet werden [64]. Eine ähnliche Bindungsenergie des Zn2p_{3/2} Signals (1022 eV) wurde auch von Feliu et al. auf einer feuerverzinkten Oberfläche festgestellt [78]. Auch hier wurde diese Bindungsenergie ZnO bzw. Zn(OH)₂ zugeordnet. Das Al2p Signal ist bei einer Bindungsenergie von 75,6 eV zu beobachten und kann einer Al₂O₃- bzw. AlOOH-Schicht auf der feuerverzinkten Oberfläche zugeordnet werden [64].

Das NH₄⁺-Ion aus (NH₄)₂SO₄ kann anhand des N1s Signals bei 401,6 eV identifiziert werden. Das S2p-Signal aus SO₄²⁻ ist bei einer Bindungsenergie von 169,2 eV zu beobachten. In der Literatur ist das Signals des (NH₄)₂SO₄ mit 168,6 eV angegeben. Nach der Beschichtung des Feinblechs ist dementsprechend eine Verschiebung des S2p Signals auf der Oberfläche des Feinblechs zu 169,2 eV zu beobachten [79]). Diese Verschiebung deutet auf die Bildung eines neuen SO₄²⁻-haltigen Salzes auf der Oberfläche des Feinblechs infolge einer Reaktion der (NH₄)₂SO₄-Lösung mit dem Zinküberzug hin. Eine mögliche Reaktion ist dabei die Bildung von Ammoniumzinksulfat ((NH₄)₂Zn(SO₄)₂ · xH₂O, s. Gl. 4.3). Die Bildung von Ammoniumzinksulfat wurde auch von G.A. El-Mahdy bei Untersuchungen von Zinksubstraten unter einem (NH₄)₂SO₄-haltigen Elektrolyten beobachtet [80].

Literaturdaten zum S2p Signal in Ammoniumzinksulfat konnten nicht gefunden werden. Daraufhin wurde Ammoniumzinksulfat als Reinsubstanz (Sigma Aldrich, p.a.) mittels XPS untersucht und das S2p Signal bestimmt (s. Abb. 4.2, AZS). Dabei konnte eine Bindungsenergie von 168,9 eV ermittelt werden. Diese deckt sich nicht direkt mit dem S2p Signal auf dem beschichteten Feinblech (169,2 eV, HDG + AS),

4 Ergebnisse und Diskussion

liegt jedoch bedeutend näher als das S2p Signal aus $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (168,6 eV).

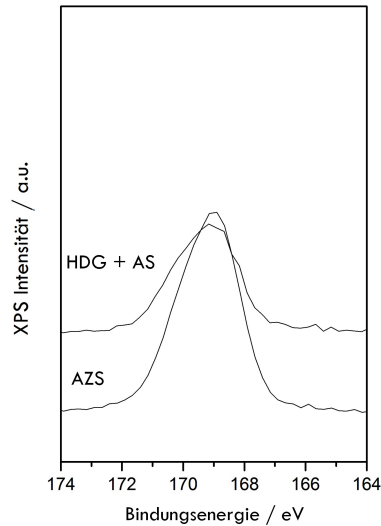


Abbildung 4.2: XP-Detailspektrum des S2p-Signals aus $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und eines feuerverzinkten Feinblechs nach Beschichtung mit einer wässrigen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung - $c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,7 \text{ mol/L}$.

Eine Bildung von Aluminiumsulfat (z.B. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ist bei einer Beschichtung des verzinkten Substrats mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nicht zu beobachten. Da das Al2p Signal (75,6 eV) der nativen Al_2O_3 -Schicht zuzuordnen ist, kann eine Bildung von Aluminiumsulfat ausgeschlossen werden [64]. Dies deckt sich mit Untersuchungen zum korrosiven Einfluss von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Partikeln auf Aluminiumsubstrate [81]. Eine Bildung von aluminiumhaltigen Korrosionsprodukten konnte dabei nicht beobachtet werden.

Insgesamt konnte kein Unterschied der oberflächenchemischen Zusammensetzung in Abhängigkeit des Schichtgewichtes der Sulfat-Beschichtung festgestellt werden. Daher erfolgt auch die weitere Charakterisierung exemplarisch an einem Schichtgewicht der Sulfat-Beschichtung von 26 mg S/m^2 , sofern im Text nicht anders vermerkt wurde.

4.1.2.2 Raman-spektroskopische Untersuchung

Aus den XPS Untersuchungen des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -beschichteten Feiblechs lässt sich schließen, dass hier womöglich eine Reaktion des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mit dem ZnO der Oberfläche stattgefunden hat. Dabei deuten die XP-Spektren auf eine Reaktion der Lösung mit dem Zinküberzug zu Ammoniumzinksulfat hin. Zur weiteren Charakterisierung der Beschichtung bzw. der Reaktionsprodukte wurde die Oberfläche mittels konfokaler Raman-Mikroskopie untersucht. Diese Methode stellt ein bewährtes und vielverwendetes Verfahren zur Untersuchung von Metalloberflächen und Beschichtungen dar [82–85].

Der Fokus dieser schwingungsspektroskopischen Analyse der Beschichtung liegt auf der Zuordnung und Charakterisierung der Schwingungsbanden des SO_4^{2-} -Ions bzw. der jeweiligen Molekülstruktur des Sulfates auf der Oberfläche. Die Lage bzw. Position der Schwingungsbanden des SO_4^{2-} -Ions wird durch das korrespondierende Kation (z.B. NH_4^+ , Zn^{2+}) beeinflusst, wodurch eine Unterscheidung der verschiedenen Sulfate im Raman-Spektrum ermöglicht wird. Die Raman-spektroskopische Analyse dient außerdem zur Untersuchung der lokalen Verteilung der Beschichtung auf dem verzinkten Feiblech (s. Kap. 4.1.3).

Gemäß der Tetraeder-Symmetrie des Sulfations sind für das Molekül vier intramolekulare Schwingungsbanden zu erwarten, die sich nach der Gruppentheorie folgendermaßen ergeben [86]:

$$\Gamma = A_1 + E + 2T_2 \quad (4.5)$$

Alle Schwingungsbanden sind Raman-aktiv:

- $\nu_1 (A_1)$ - symmetrische Valenzschwingung
- $\nu_2 (E)$ - Deformationsschwingung
- $\nu_3 (T_2)$ - asymmetrische Valenzschwingung
- $\nu_4 (T_2)$ - Deformationsschwingung

In Abb. 4.3 ist das Raman-Spektrum einer feuerverzinkten Stahloberfläche nach

4 Ergebnisse und Diskussion

Beschichtung im Chemcoater mit der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung dargestellt (Z + AS). Zum Vergleich wurde ein Raman-Spektrum von Ammoniumsulfat (AS), das zum Ansetzen der Beschichtungslösung verwendet wurde, aufgenommen. Des Weiteren ist ein Raman-Spektrum von Ammoniumzinksulfat (AZS), welches bereits für die XPS Untersuchungen verwendet wurde und als Reinsubstanz (p.a.) vorliegt, dargestellt. Ein Vergleich dieser Raman-Spektren ermöglicht eine detaillierte Charakterisierung der Beschichtung auf dem feuerverzinkten Feiblech und dient zur Identifikation einer Reaktion zwischen der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung und dem Zinküberzug.

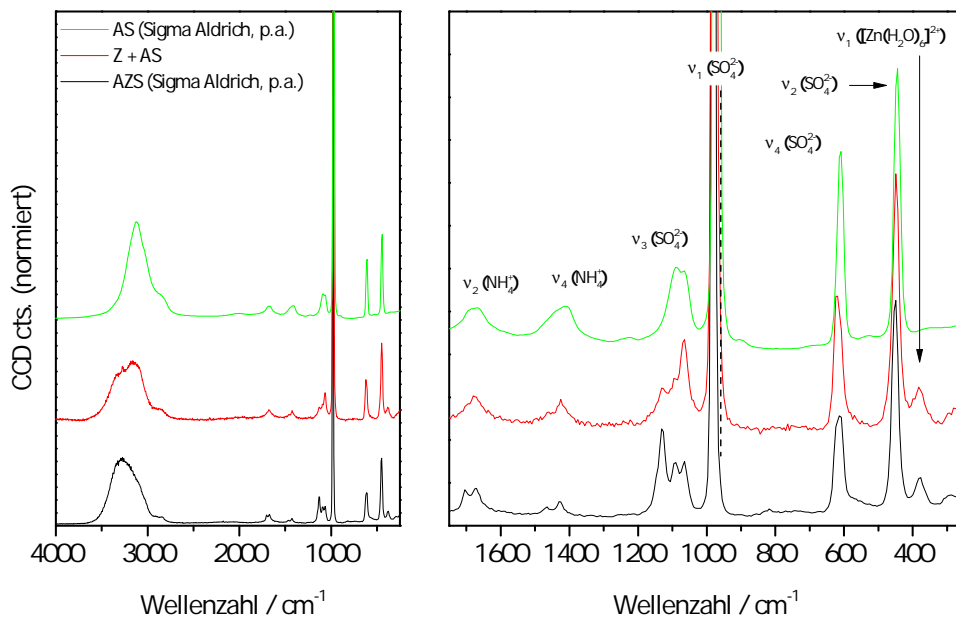


Abbildung 4.3: Raman-Spektrum eines AS-beschichteten verzinkten Substrats (Z + AS) im Vergleich mit den Reinsubstanzen AZS und AS. Die Spektren wurden auf die höchste Schwingungsbande im jeweiligen Spektrum normiert, daher wird auf die Angabe einer Skalierung auf der Ordinate verzichtet.

Das Raman-Spektrum von AS als Reinsubstanz und Ausgangsstoff für die Beschichtung weist charakteristische Schwingungsbanden des SO_4^{2-} -Anions bei 443, 608, 971,

4.1 Sulfat-basierte Umformhilfsmittel

1064 und 1090 cm^{-1} auf [87]. Die Banden bei 443 cm^{-1} und 608 cm^{-1} werden durch die Deformationsschwingungen des SO_4^{2-} verursacht (ν_2, ν_4). Die symmetrische Valenzschwingung (ν_1) ist bei 976 cm^{-1} und die asymmetrische (ν_3) Valenzschwingungen bei 1060 und 1090 cm^{-1} zu sehen. Ferner können die Peaks bei 1420 cm^{-1} und 1661 cm^{-1} den Deformationsschwingungen des NH_4^+ -Ions zugeordnet werden.

Die typischen Schwingungsbanden des SO_4^{2-} -Ions lassen sich auch im Raman-Spektrum des AZS (Reinsubstanz) wiederfinden. In diesem Spektrum treten jedoch zusätzliche Peaks bei 1131 cm^{-1} ($\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$) und 376 cm^{-1} auf. Die Schwingungsbande des SO_4^{2-} bei 1131 cm^{-1} , die im Spektrum des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nicht zu beobachten ist, wird vermutlich durch das Zn^{2+} , welches sich ebenfalls im Kristallgitter des gebildeten AZS befindet, verursacht. Die Schwingungsbande bei 376 cm^{-1} kann $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ zugeordnet werden [88].

Tabelle 4.2: Zuordnung der Schwingungsbanden aus Abb. 4.3 und Vergleich mit Literaturdaten.

Z + AS	AZS	AS	Zuordnung	Referenz
382	382		$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	[88]
448	448	443	$\nu_2(\text{SO}_4^{2-})$	[89]
618	613	608	$\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$	[89]
981	981	971	$\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$	[89]
1064	1064	1064		
1095	1090	1090	$\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$	[89]
1131	1131			
1424	1424			
1459	1469	1415	$\nu_4(\text{NH}_4^+)$	
				[90]
1680	1675 1704	1671	$\nu_2(\text{NH}_4^+)$	

Nach Beschichtung des verzinkten Feiblechs mit der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung (Z + AS) sind auf dem beschichteten Substrat die Schwingungsbanden des SO_4^{2-} -Ions bei 448, 618, 981, 1064, 1095 und 1131 cm^{-1} zu finden. Auch hier treten die Schwingungs-

4 Ergebnisse und Diskussion

banden des $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ und der Zn^{2+} -modulierten Schwingung des SO_4^{2-} (1131 cm^{-1}) auf. Damit zeigt dieses Raman-Spektrum nahezu identische Bandenpositionen, wie im Spektrum des Ammoniumzinksulfat (AZS) zu finden sind. Zuletzt zeigen auch die Deformationsschwingungen des NH_4^+ anhand der Verschiebung von 1415 (AS) auf 1424 (Z + AS) bzw. 1671 (AS) auf 1680 (Z + AS), dass Ammoniumzinksulfat auf der Oberfläche des Feinblechs gebildet wurde. Tab. 4.2 stellt die einzelnen Bandenpositionen aus den in Abb. 4.3 dargestellten Raman-Spektren zusammen.

Die Raman-spektroskopischen Ergebnisse bestätigen damit die bereits zuvor durchgeführten XPS Untersuchungen, welche ebenfalls auf eine Reaktion der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung mit dem Zinküberzug des Feinblechs hingedeutet haben. Anhand der spezifischen Schwingungsbanden des SO_4^{2-} -Ions in Abhängigkeit der korrespondierenden Kationen konnte hier eindeutig gezeigt werden, dass Ammoniumzinksulfat auf der Oberfläche des Feinblechs gebildet wurde.

4.1.2.3 Röntgendiffraktometrische Untersuchung

Zur Verifizierung des Kristallsystems des gebildeten AZS wurden röntgendiffraktometrische Untersuchungen an der beschichteten Substratoberfläche durchgeführt (s. Abb. 4.4).

Für diese Messung musste ein Schichtgewicht von 50 mg S/m^2 der Sulfat-Beschichtung erzeugt werden, da ansonsten die Intensität des Messsignals zu gering bzw. das Detektionsvolumen im Verhältnis zur Beschichtung während der Messung zu groß war und so kein Diffraktogramm der Beschichtung aufgenommen werden konnte. Zum Vergleich wurde ein Röntgendiffraktogramm eines unbeschichteten (alkalisch gereinigten Feinblechs) aufgenommen. In beiden Diffraktogrammen sind die typischen Impulse des Zn aus dem Zn-Al Überzug und des darunter liegenden Eisens zu erkennen. Die Schichtdicken des nativen ZnO und Al_2O_3 auf der Oberfläche des verzinkten Feinblechs (im Ausgangszustand) sind dabei zu gering, um diese mit dem vorliegenden Versuchsaufbau darstellen zu können. Bei dem AS-beschichteten Substrat sind dabei Reflexe im Bereich zwischen $35^\circ - 20^\circ$ zu beobachten, die Ammoniumzinksulfat zugeordnet werden können. Ein Vergleich der Reflexe mit Literaturdaten zeigt, dass

4.1 Sulfat-basierte Umformhilfsmittel

dieses als Hexahydrat $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in einer monoklinen Kristallstruktur auf der Oberfläche des Substrats vorliegt [91, 92].

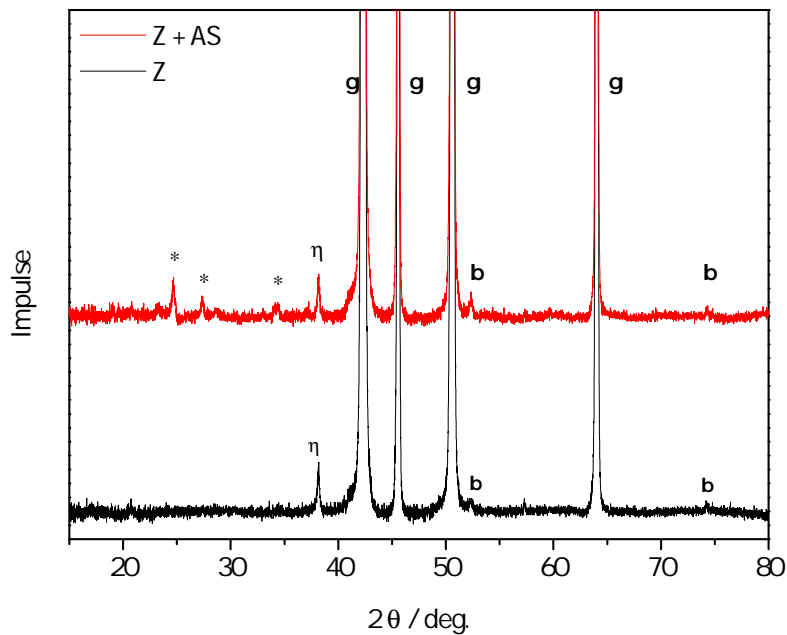
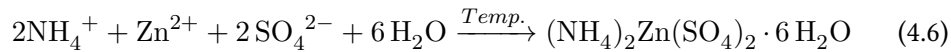


Abbildung 4.4: Röntgendiffraktogramm eines unbeschichteten und AS-beschichteten Substrats (Schichtgewicht: 50 mg S/m²). Zuordnung der Reflexe: Zn (γ), Fe (β), K-Beta Strahlung des Cobalts (η), $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (*).

4.1.2.4 Reaktionsmechanismus

Aus den oberflächenanalytischen Untersuchungen lässt sich schlussfolgern, dass die Beschichtung des verzinkten Feinblechs mit der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung zu einer Reaktion zwischen der Lösung und dem ZnO bzw. Zn führt. Infolge des geringen pH Werts der Lösung (pH 5,4) wird zunächst Zink aus dem Überzug des Feinblechs gelöst und gelangt in den Nassfilm (s. Gl. 4.1). Die Lösung bzw. der Nassfilm auf dem feuerverzinkten Feinblech beinhaltet demnach NH_4^+ -, SO_4^{2-} - und Zn^{2+} -Ionen.

4 Ergebnisse und Diskussion



Die anschließende Trocknung des beschichteten Substrats führt zu einem Verdampfen des (Applikations-) Wassers. Hierdurch kommt es zu einer Kristallisation von Ammoniumzinksulfat $((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ auf der Substratoberfläche. Abb. 4.5 stellt die Bildung des Ammoniumzinksulfats an der Grenzfläche als Folge der Reaktion der Lösung und des Zinküberzugs schematisch dar.

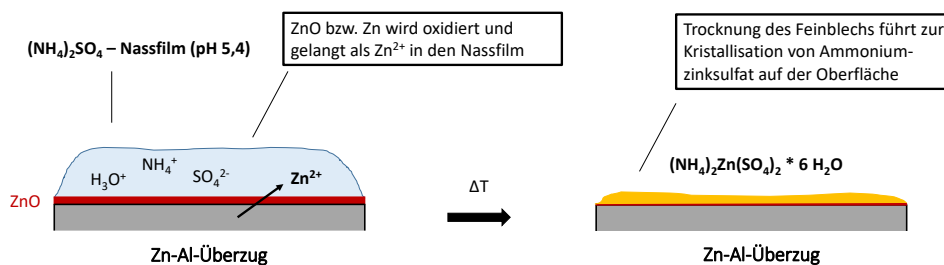


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Reaktion zwischen der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung und dem verzinkten Feinblech während der Beschichtung im Chemcoater.

4.1.3 Verteilung der Beschichtung auf der Substratoberfläche

Wie bereits in Kap. 3 gezeigt, wurde dressiertes Substrat für die Untersuchungen in diesem Kapitel verwendet. Um die Verteilung des gebildeten AZS im Hinblick auf die Topografie der Oberfläche darzustellen, wurden konfokale Raman-mikroskopische Flächenscans auf dem beschichteten Feinblech durchgeführt. Mittels konfokaler optischer Mikroskopie kann zunächst die Substratoberfläche topografisch visualisiert werden (s. Abb. 4.6).

Die Texturierung des Substrats führt zu drsrierten Bereichen die 2-3 μm , stellenweise auch bis zu 5 μm , tiefer liegen als nicht-dressierte Bereiche. Durch ein Dressiervverfahren wird die Rauheit des Materials und die oberflächenchemische Zusammensetzung

4.1 Sulfat-basierte Umformhilfsmittel

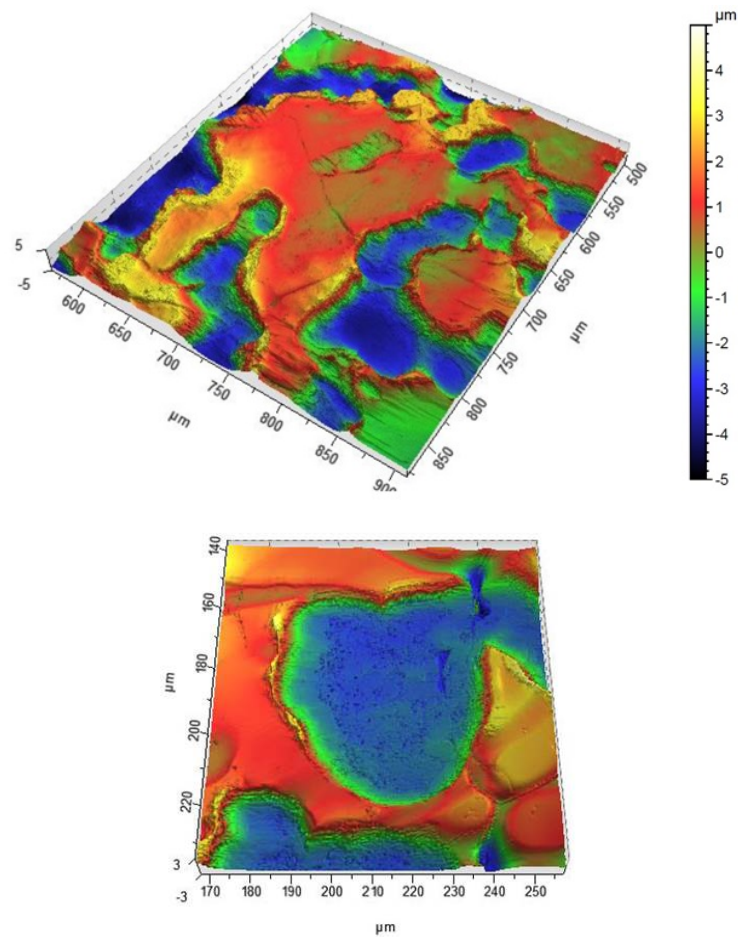


Abbildung 4.6: Mittels konfokaler Mikroskopie erstellte topografische Darstellung des verwendeten Zn-Al Überzugs (ca. $500\text{ }\mu\text{m} \times 500\text{ }\mu\text{m}$ - oben). Separat ist noch einmal die Topografie in einem dressierten Bereich (ca. $80\text{ }\mu\text{m} \times 90\text{ }\mu\text{m}$ - unten) dargestellt.

4 Ergebnisse und Diskussion

des Oberfläche verändert, wodurch sich das Reaktionsverhalten des Substrats gegenüber weiterer Beschichtungen verändern kann [20, 67].

Raman-spektroskopische Flächenscans erlauben eine orts aufgelöste Untersuchung auf den beschichteten Substraten in einem zuvor definierten Bereich auf der Probenoberfläche (s. Kap. 2.4.1). Hierzu wurde ein Bereich von $250\text{ }\mu\text{m} \times 250\text{ }\mu\text{m}$ auf der Oberfläche ausgewählt und mit einer Auflösung von 1 Spektrum/ μm abgerastert. Insgesamt wurden 62500 Spektren pro Messung erzeugt. Der Messbereich wurde so gewählt, dass sowohl nicht-dressierte als auch dressierte Bereiche auf der Probe abgerastert wurden. Für die Darstellung und farbliche Visualisierung des gebildeten AZS wird die symmetrische Streckschwingung des Sulfat-Ions $-\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$ bei 981 cm^{-1} verwendet, da dies die Bande mit der höchsten Intensität im Raman-Spektrum darstellt (s. Abb. 4.3). Um die Verteilung bei unterschiedlichen Schichtgewichten des AZS (36, 26, 16, 10 mg S/m²) zu vergleichen, wurde die Laserleistung auf 32 mW fixiert, wodurch ein gleichbleibendes Intensitäts-Farb-Verhältnis in den Abbildungen erzeugt wird. Die Verteilung des AZS auf dem Substrat bei verschiedenen Schichtgewichten ist in Abb. 4.7 dargestellt. Auf der linken Seite befindet sich das jeweilige lichtmikroskopische Bild der Probenoberfläche, welches vor der Analyse aufgenommen wurde.

Das Rechteck innerhalb des optischen Bildes stellt den Bereich des Flächenscans ($250\text{ }\mu\text{m} \times 250\text{ }\mu\text{m}$) dar. Das Falschfarbenbild gibt die Intensität der Schwingungsbande im Bereich des Flächenscans wieder, wodurch die Verteilung des AZS in dem gewählten Probenausschnitt betrachtet werden kann. Je intensiver die Farbe erscheint, umso intensiver (höhere Anzahl an CCD cts.) ist an dieser entsprechenden Stelle die gewählte Schwingungsbande.

4.1 Sulfat-basierte Umformhilfsmittel

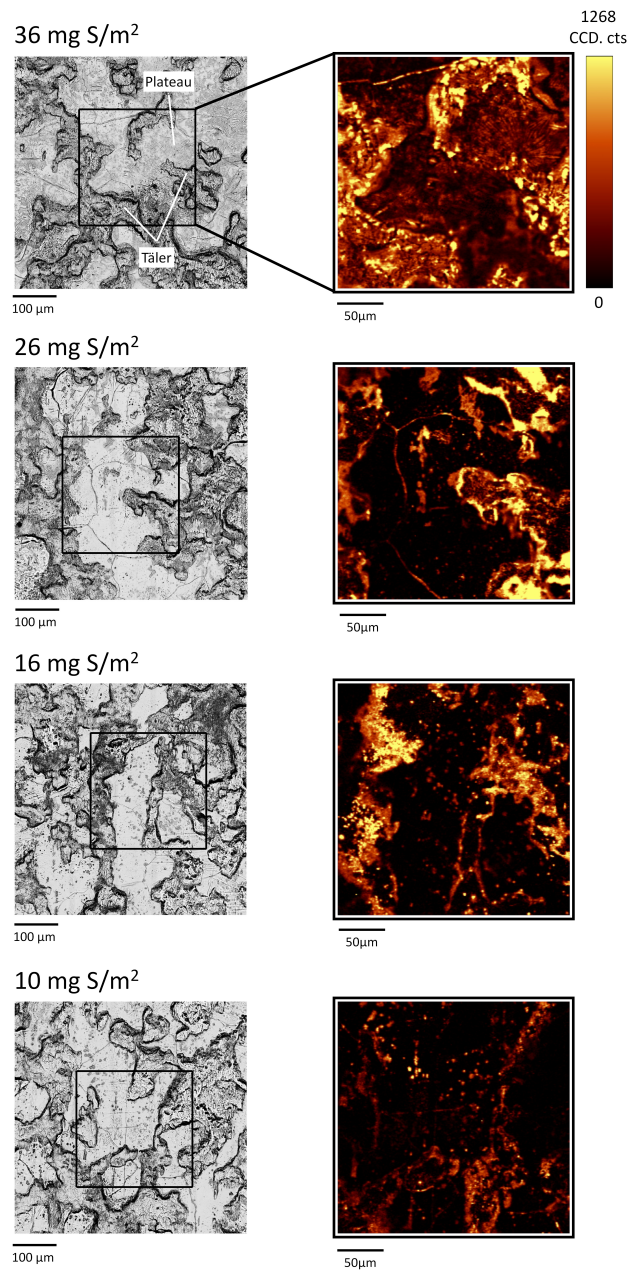


Abbildung 4.7: Raman-mikroskopische Flächenscans zur Darstellung der Verteilung des gebildeten Ammoniumzinksulfat anhand der symmetrischen Streckschwingung $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$. - bei Schichtgewichten von 36, 26, 16 und 10 mg S/m^2 .

4 Ergebnisse und Diskussion

Aus jedem Spektrum (Anzahl: 62500), das während des Flächenscans aufgenommen wurde, kann die Intensität der gewählten Schwingungsbande (gemessen in CCD cts.) bestimmt werden. Die Summe der CCD cts. gibt dabei die Gesamtintensität dieser Bande in dem Messbereich wieder und kann auch für einzelne Probenbereiche (Tal- und Plateaubereiche) separat bestimmt werden. Die Gesamtanzahl an CCD cts. setzt sich aus den CCD cts. aus den Plateau und Tal-Bereichen zusammen.

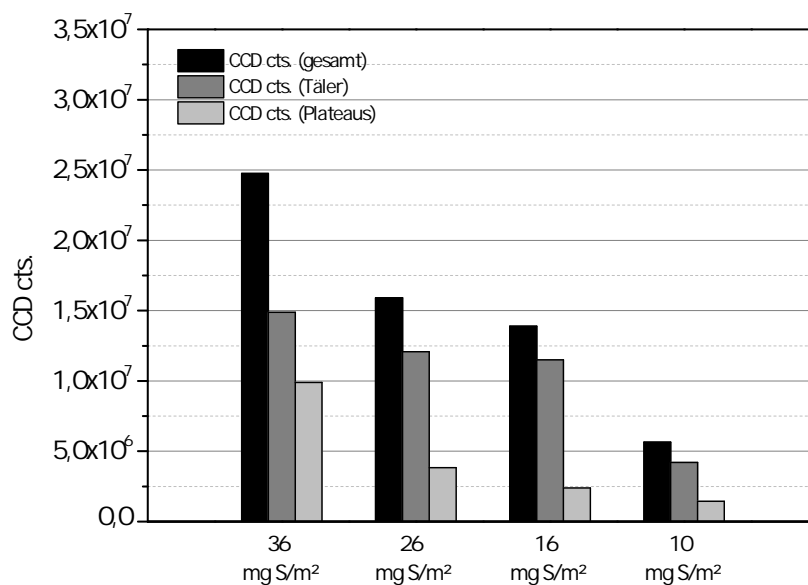


Abbildung 4.8: CCD cts. der Schwingungsbande bei 981 cm^{-1} aus den in Abb. 4.7 dargestellten Flächenscans. Die Tal und Plateau-Bereiche innerhalb des Flächenscans sind nochmals separat ausgewählt worden und es wurden die CCD cts. der genannten Schwingungsbande nur für diese Bereiche bestimmt. Die Summe der CCD cts. für Tal- und Plateaubereiche ergibt die Gesamtanzahl CCD cts. im Flächenscan.

Wie zu erwarten, ist bei einem Schichtgewicht von 36 mg S/m^2 insgesamt die stärkste Belegung der verzinkten Oberfläche mit AZS zu sehen. Dies zeigt sich in der Gesamtsumme der CCD cts. der ausgewählten Schwingungsbande bei 981 cm^{-1} (s. Abb.

4.1 Sulfat-basierte Umformhilfsmittel

4.8). Bei einem Schichtgewicht von 36 mg S/m^2 wurden insgesamt ca. $2,5 \cdot 10^7$ CCD cts. verzeichnet. Bei einem Schichtgewicht von 10 mg S/m^2 sind nur ca. $5 \cdot 10^2$ CCD cts. zu beobachten. Die ermittelten CCD cts. aus den Flächenscans bei Schichtgewichten von 26 und 16 mg S/m^2 liegen zwischen den oben genannten Intensitäten. Innerhalb der Flächenscans (unabhängig vom Schichtgewicht) ist ein deutlicher Unterschied in der Anzahl der CCD cts. für dressierte Probenbereiche im Vergleich mit nicht-dressierten Bereichen zu erkennen. Die Talbereiche weisen bei allen Schichtgewichten den höchsten Anteil der CCD cts. (gemessen an der Gesamtsumme) auf, was auf eine Bildung des AZS vorwiegend in den Talbereichen der Probenoberfläche hindeutet. Die im Allgemeinen höhere Intensität der Schwingungsbande in diesen Bereichen (gemessen an den CCD cts.), lässt auf eine höhere Ansammlung des AZS in den Tal- als auf den Plateau-Bereichen schließen. Das Verhältnis zwischen Tal- und Plateaubereichen ist dabei je nach Schichtgewicht unterschiedlich. Während das Verhältnis bei einem Schichtgewicht von 36 mg S/m^2 bei ca. 3:2 (Talbereich: $1,5 \cdot 10^7$; Plateaubereich: $1 \cdot 10^7$) beträgt, liegt das Verhältnis bei einem Schichtgewicht von 16 mg S/m^2 bei ca. 3:1. Grund hierfür ist vermutlich, dass mit steigendem Schichtgewicht die Dressierstrukturen vollständig mit Ammoniumzinksulfat *befüllt* sind und somit kein AZS hier mehr gebildet werden kann. Dementsprechend tritt die Reaktion zwischen dem ZnO bzw. Zn und dem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ vermehrt auf nicht-dressierten Bereichen (Plateaus) auf, wodurch im Verhältnis zu geringeren Schichtgewichten hier mehr AZS gebildet wird.

Die Reaktion zum Ammoniumzinksulfat in den Tal-Bereichen wird dabei durch die Topografie der Oberfläche forciert. Die Tal-Bereiche liegen mit durchschnittlich $2\text{-}3 \mu\text{m}$ entsprechend tiefer als die Plateau-Bereiche (s. Abb. 4.6). Die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -haltige Lösung akkumuliert in diesen Bereichen, wodurch hier verstärkt eine Reaktion zu AZS zu beobachten ist. So untersuchten Puomi et al. die Reaktivität verzinkter Stahloberflächen in Abhängigkeit unterschiedlicher Dressiergrade (0; 0,75 und 1,5 %iger Verformung des Materials) gegenüber der Anbindung verschiedener Primer [20]. Hierbei konnte gezeigt werden, dass mit steigendem Dressiergrad die Adhäsion des Primers zum Werkstoff zunimmt. Dies wurde auf die erhöhte Rauheit der Oberfläche durch das Dressieren zurückgeführt ($R_a(0\%) = 0,5$; $R_a(1,5\%) = 2,1$). Mit der erhöhten Rauheit einhergehend, ist auch insgesamt eine größere Oberfläche geschaffen worden.

4 Ergebnisse und Diskussion

Hierdurch wird auch die mögliche Anzahl an Reaktionsstellen zur Anbindung des Primers, vor allem in den Dressierstrukturen, erhöht.

4.1.4 Oberflächenmorphologie der Beschichtung

Die Morphologie der Beschichtung wurde im FE-REM untersucht.

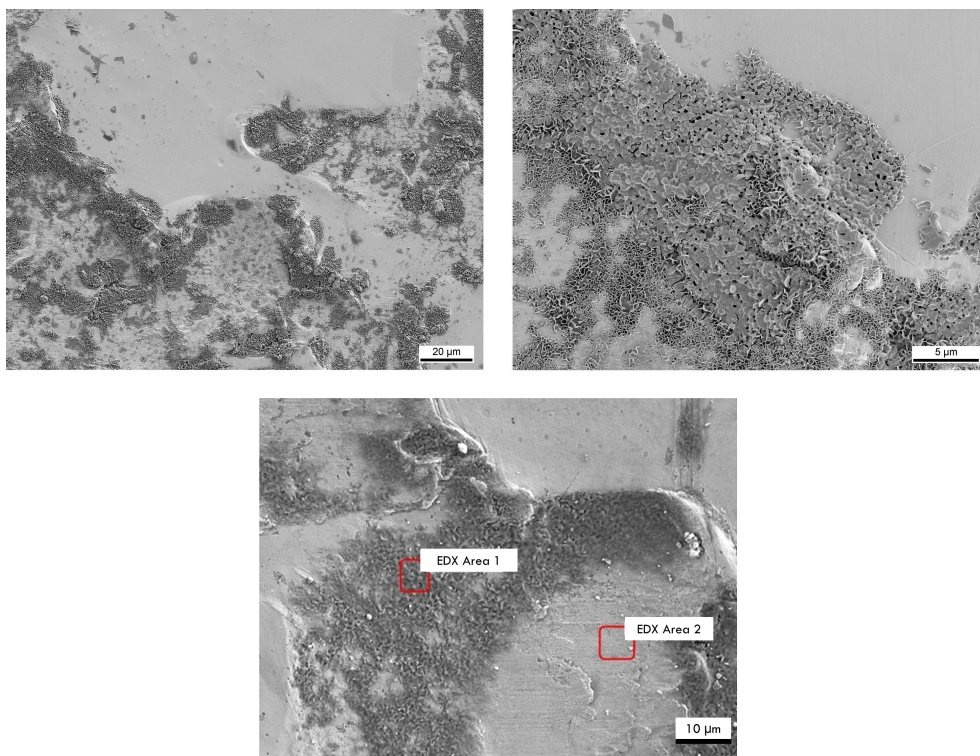


Abbildung 4.9: FE-REM Aufnahmen der Ammoniumsulfat-Beschichtung auf verzinktem Feinblech (Schichtgewicht: 26 mg S/m²). Die mittels EDX durchgeführten elementspezifische Quantifizierung wird in Tab. 4.3 wiedergegeben.

In Abb. 4.9 ist die Oberfläche nach Behandlung mit dem (NH₄)₂SO₄-Elektrolyten dargestellt (Schichtgewicht: 26 mg S/m²). Zunächst wurde eine Übersichtsaufnahme der Oberfläche mit niedriger Vergrößerung aufgenommen (s. Abb. 4.9 links). Des

4.1 Sulfat-basierte Umformhilfsmittel

Weiteren ist die Detailaufnahme eines Tal-Bereichs dargestellt (s. Abb 4.9 rechts). Zusätzlich sind mittels EDX einzelne Stellen der Oberfläche elementspezifisch analysiert und quantifiziert worden. Da der Elektronenstrahl (Beschleunigungsspannung: 5 kV) während der EDX-Messung ebenso das Substrat unter der Beschichtung anregt, sind die EDX-Ergebnisse jedoch nur qualitativ zu bewerten und geben lediglich einen Trend wieder.

Tabelle 4.3: *Mittels EDX bestimmte quantitative Elementzusammensetzung der Oberfläche aus Abb. 4.9. Die Messung erfolgte bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV.*

	Area 1	Area 2
	[at%]	
Zn L	49,4	90,8
O K	34,5	9,2
S K	16,1	-

Auch die FE-REM Aufnahmen zeigen, dass die Beschichtung aufgrund der komplexen Topografie des Substrats heterogen verteilt auf der Oberfläche aufliegt. Die Reaktion des AS hat hauptsächlich an den dressierten Stellen auf dem Metall stattgefunden. Bei stärkeren Vergrößerungen wird die Bildung globularer und sphärischer Kristalle deutlich.

4.1.5 Reibverhalten im Pin-on-Disk Tribometer

Um das tribochemische Verhalten der Beschichtung zu bestimmen, wurden Untersuchungen in einem Pin-on-Disk Tribometer durchgeführt (s. Kap. 2.2.5). In Tab. 4.4 sind untersuchten Proben und deren verwendeten Abkürzungen in diesem Kapitel dargestellt.

Das tribologische Verhalten der Beschichtung wurde sowohl ohne als auch mit zusätzlicher Beölung untersucht. Nach der tribologischen Beanspruchung wurden oberflächenanalytische Untersuchungen in den erzeugten Reibspuren durchgeführt,

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.4: Übersicht der in diesem Kapitel behandelten Proben und verwendete Abkürzungen. Das angegebene Schichtgewicht (in mg S/m^2) bezieht sich auf die Sulfat-Beschichtung.

Probenbezeichnung	Beschichtung	Schichtgewicht [mg S/m^2]
Z	-	-
ZA36	Sulfat	36
ZS	Squalan	-
ZSA11	Squalan + Sulfat	11
ZSA16	Squalan + Sulfat	16
ZSA26	Squalan + Sulfat	26
ZSA36	Squalan + Sulfat	36

um das Verhalten der Sulfat-Beschichtung während und nach der Belastung zu charakterisieren. Die Untersuchung des Reibverhaltens erfolgte unter trockenen und beölten Bedingungen. Unter beölten Bedingungen wurden zusätzlich ca. $10 \mu\text{L}$ Squalan ($\text{C}_{30}\text{H}_{62}$) auf die Probenoberfläche gegeben und verteilt. Squalan soll dabei eine Modellsubstanz darstellen, um eine zusätzliche Beölung des Materials zu simulieren. Anhand der Verschleißkalotte auf der Oberfläche der verwendeten Stahlkugel wurde außerdem der Einfluss der Beschichtung auf den Verschleiß während der Untersuchung bestimmt (s. Kap. 4.1.6.3).

4.1.5.1 Reibverhalten unter trockenen Bedingungen

Da die sulfathaltige Schicht in erster Linie eine feste tribologische Beschichtung darstellt, wird diese hier zunächst ohne zusätzliche Applikation eines nachfolgenden Öls untersucht. So soll bestimmt werden, ob die Sulfat-Beschichtung auch ohne zusätzliche Beölung eine reibungsmindernde Eigenschaft auf dem verzinkten Substrat zeigt. Hierzu wurde die Probe mit dem höchsten Schichtgewicht (36 mg S/m^2 ; ZA36) gewählt, da hier im Vergleich mit geringeren Schichtgewichten am ehesten eine Reibungsminderung zu beobachten wäre. Als Referenz dient eine unbeschichtete alkalisch gereinigte Probe (Z). In Abb. 4.10 wird der Reibungskoeffizient einer unbe-

4.1 Sulfat-basierte Umformhilfsmittel

schichteten und einer beschichteten Probe (36 mg S/m^2) in Abhängigkeit der Zeit während der Untersuchung dargestellt.

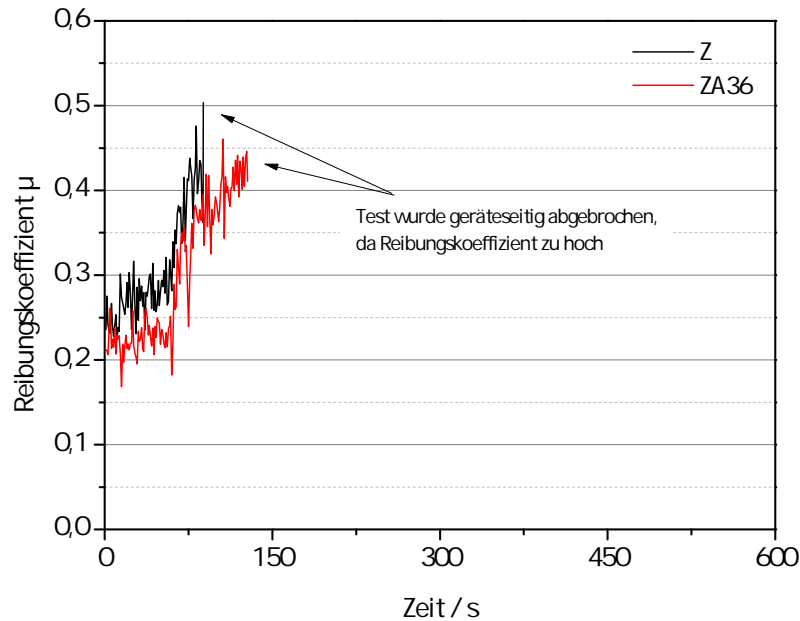


Abbildung 4.10: Zeitlicher Verlauf des Reibungskoeffizienten einer alkalisch gereinigten Probe (Z) im Vergleich mit einer AS-beschichteten Probe (36 mg S/m^2 - ZA36).

Zu Beginn der Messung zeigt die unbeschichtete Referenz (Z) einen Reibungskoeffizienten von ca. 0,25. Nach 60 s (1 Umdrehung) ist ein stetiger Anstieg des Reibungskoeffizienten zu erkennen, welcher nach 90 s einen Wert von 0,5 überschreitet. Dies führte zu einem automatischen Abbruch des Untersuchungs des PoD Tests, um eine Beschädigung des Messstandes und der Gerätekomponenten zu vermeiden. Da bei dieser Probe kein Schmiermittel eingesetzt wurde, stehen die Oberflächen der Kugel und des verzinkten Substrats in direktem Kontakt. Der relativ niedrige Reibungskoeffizient zu Beginn der Messung (0-60 s) ist vermutlich dem nativen ZnO auf der Oberfläche des Substrats zuzuordnen [56]. In der ersten Umdrehung wirkt die native

4 Ergebnisse und Diskussion

ZnO-Schicht kurzzeitig als Schmiermittel zwischen Kugel und Substratoberfläche. Diese wird aber zugleich aus der tribologischen Zone entfernt. Somit ist nach einer Umdrehung kein ZnO mehr auf der Substratoberfläche vorhanden, wodurch in der darauf folgenden Umdrehung keine Reibungsminderung mehr erfolgen kann.

Bei Probe ZA36 korreliert der Verlauf des Reibungskoeffizienten mit dem Reibwert der Referenzprobe und zeigt dabei ein ähnliches Reibverhalten wie das unbeschichtete Substrat. Der initiale Reibungskoeffizient liegt bei 0,21 und damit niedriger als bei der unbeschichteten Probe. Nach 130 s ist auch hier ein Reibungskoeffizient von über 0,5 zu beobachten gewesen. Insgesamt ist eine geringfügig längere Laufzeit und niedrigere Reibungskoeffizienten bei ZA36 zu erkennen, was auf die Sulfat-Beschichtung zurückgeführt werden kann. Jedoch deutet der ansteigende Reibungskoeffizient auf eine Entfernung der Beschichtung aus der Reibspur hin. In Abb. 4.11 sind FE-REM Aufnahmen der Reibspuren nach Abbruch der Messungen dargestellt.

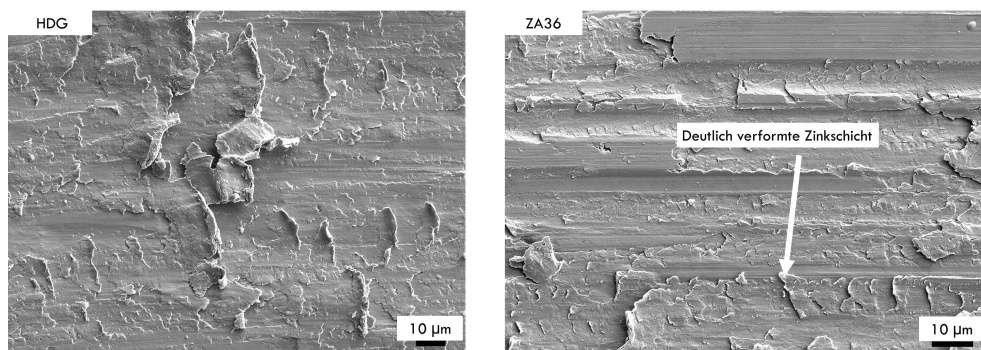


Abbildung 4.11: FE-REM Aufnahmen der Reibspuren der Proben Z und ZA36 nach Beendigung des PoD-Tests ohne zusätzliche Beölung.

Wie bereits aus den Reibungskoeffizienten zu erwarten war, erscheint die Oberfläche beider Proben in der Reibspur deformiert. In der FE-REM Aufnahme der Probe ZA36 ist die Sulfat-Beschichtung bereits nicht mehr zu detektieren. Hier wurde dementsprechend kein tribologisch wirksamer Film in der Reibspur gebildet.

Daraus folgernd lässt sich sagen, dass durch die aufgebrauchte Sulfat-Beschichtung

4.1 Sulfat-basierte Umformhilfsmittel

keine signifikante Reibungsminderung unter trockenen Bedingungen erzielt wird. Gemäß der Bildungsreaktion des AZS wird Zink aus dem Zn-Überzug gelöst und kristallisiert mit NH_4^+ und SO_4^{2-} auf der Substratoberfläche als AZS aus. Demnach wurde zwischen der Substratoberfläche und der Beschichtung keine feste Bindung ausgebildet. Die fehlende Adhäsion des AZS zur Substratoberfläche führt zu einem Austrag der Beschichtung aus der Reibspur, wodurch nach kurzer Zeit ein ähnlicher Reibungszustand wie bei der unbeschichteten Referenz zu beobachten ist. Schlussfolgernd wird durch die Sulfat-Beschichtung keine signifikante Reibungsminderung unter trockenen Bedingungen erzielt.

4.1.5.2 Reibverhalten unter zusätzlicher Beölung

Im Folgenden wurde die tribologische Wirkung des AZS auf der verzinkten Stahloberfläche unter einer zusätzlichen Beölung untersucht. Im letzten Arbeitsschritt in der Feuerverzinkung findet eine Beschichtung des Materials mit Korrosionsschutz- oder Prelube-Ölen statt. Prelubes stellen dabei eine Kombination aus klassischen Korrosionsschutz- und Umformölen dar [29]. Diese beinhalten Additive, welche das Material vor Korrosion schützen und die Reibung und Verschleiß während der Umformung vermindern sollen.

Um die Wirksamkeit bzw. den Effekt einer Beölung im Pin-on-Disk Tribometer nachzustellen aber eine Wechselwirkung von EP/AW-Additiven, die prinzipiell in kommerziell erhältlichen Ölen vorhanden sind, mit der sulfathaltigen Beschichtung zu vermeiden, wurde Squalan als Modellschicht verwendet. Hierzu wurde auf die beschichteten Proben 10 μL Squalan gegeben, um einen dünnen Flüssigkeitsfilm auf der Oberfläche zu erzeugen. Als Referenz dient eine alkalisch gereinigte Probe, ebenfalls mit Squalan beschichtet, jedoch ohne Sulfat-Beschichtung. Die PoD Messungen fanden unter den gleichen Bedingungen wie bereits zuvor unter trockenen Bedingungen statt. In Abb. 4.12 sind die Reibungskoeffizienten Sulfat-beschichteter Proben (ZSA11 - ZSA36) mit unterschiedlichen Schichtgewichten und der Referenz (ZS) dargestellt.

4 Ergebnisse und Diskussion

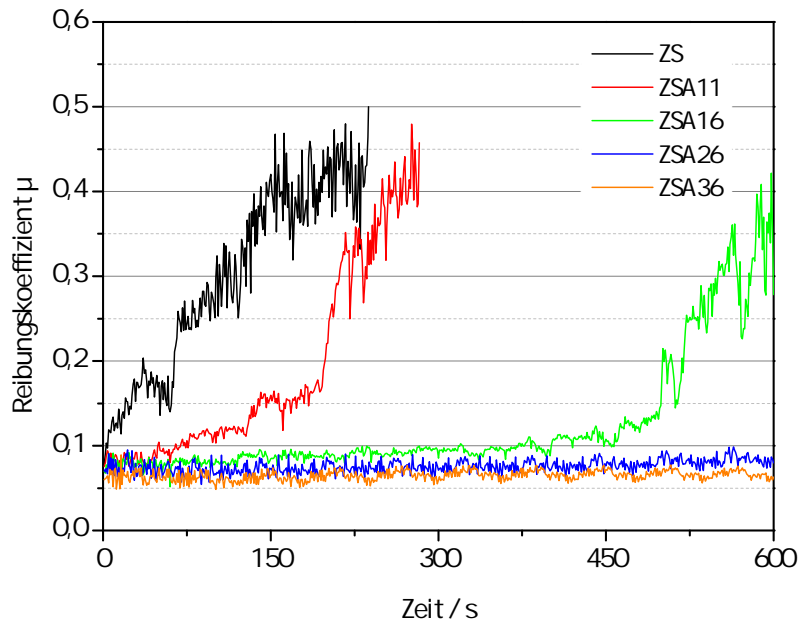


Abbildung 4.12: Zeitlicher Verlauf des Reibungskoeffizienten AS-beschichteter Proben mit einem Schichtgewicht zwischen 10-40 mg S/m² mit zusätzlicher Beölung. Die Probenbezeichnung ist Tab. 4.4 zu entnehmen.

Zu Beginn der Messung zeigt die Referenzprobe (ZS) einen Reibungskoeffizienten von ca. 0,1. Bereits innerhalb der ersten Umdrehung steigt der Reibungskoeffizient auf 0,15 an und bricht im weiteren Verlauf der Messung nach ca. 240 s aufgrund eines zu hohen Reibungskoeffizienten ($\mu > 0,5$) ab. Die mit Squalan beschichtete Probe zeigt einen niedrigeren Reibungskoeffizienten und längere Laufzeit als ohne Squalan unter trockenen Bedingungen (s. Probe Z in Abb. 4.10). Squalan wirkt kurzzeitig als effektives Schmiermittel zur Reduktion der Reibung zwischen der Substratoberfläche und der Stahlkugel. Der ansteigende Reibungskoeffizient von Probe ZS zeigt jedoch einen stetigen Austrag des Squalan aus der Reibspur. Somit entstehen ähnliche Reibungszustände wie auch unter trockenen Bedingungen beobachtet wurden (s. Reibverläufe in Abb. 4.10). Kohlenwasserstoffhaltige Komponenten können

4.1 Sulfat-basierte Umformhilfsmittel

auf unterschiedliche Weise mit Metalloberflächen in Wechselwirkung treten. Dabei zeigen Kohlenwasserstoffe mit polaren Endgruppen (z.B. Ester) eine tendenziell stärkere Adsorption an derartigen Oberflächen als unpolare Molekülgruppen [93]. Unpolare Kohlenwasserstoffe können im tribologischen Kontakt daher zügiger von der Oberfläche abgerieben werden als Kohlenwasserstoffe mit entsprechend polaren Molekülgruppen. Squalan kann keine effiziente Reibungsminderung bewirken, da es keine polare Endgruppen besitzt, und wird bereits nach kurzer Zeit aus der Reibspur ausgetragen.

Die Sulfat-beschichteten Proben mit zusätzlicher Beölung (ZSA11 - ZSA36) zeigen im Vergleich mit der Referenzprobe (ZS) deutlich niedrigere Reibungskoeffizienten über den gesamten Testverlauf. Bereits bei einem Schichtgewicht von 11 mg S/m^2 liegt der Reibungskoeffizient zu Anfang (bis ca. 30 s nach Testbeginn) bei 0,09. Kurz danach steigt der Reibungskoeffizient rapide an, wodurch der Test nach 280 s abgebrochen wird. Bei einem Schichtgewicht von 16 mg S/m^2 ist ein deutlicher Anstieg des Reibungskoeffizienten erst nach ungefähr 500 s zu beobachten. Bei höheren Schichtgewichten der Sulfat-Beschichtung ($26 - 36 \text{ mg S/m}^2$) wird die Reibung bis zum regulären Ende des Tests (10 Umdrehungen) vermindert. Zum Ende der Versuche werden Reibungskoeffizienten von 0,35 (16 mg S/m^2), 0,08 (26 mg S/m^2) und 0,06 (36 mg S/m^2) erreicht, was letztlich die Bildung eines effektiven Schmierfilms innerhalb der Reibspur zeigt. Damit zeigen die in Abb. 4.12 dargestellten Reibwertverläufe, dass AZS nur unter einer zusätzlichen Beölung zu einer Reibungsminderung auf dem verzinkten Substrat führt.

4.1.5.3 Zusammenfassung der Reibuntersuchungen

Insgesamt zeigen die tribologischen Untersuchungen, dass die Beschichtung nur unter einer zusätzlichen Beölung zu einer signifikanten Reibungsminderung auf dem verzinkten Substrat führt. Die unter einer Beölung erzielten Reibungskoeffizienten deuten auf die Bildung eines effektiven Tribofilms während der Messung hin. Dabei zeigt sich auch eine Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten vom jeweiligen Schichtgewicht der Sulfat-Beschichtung. Je höher das Schichtgewicht auf dem Substrat gewählt wird, desto geringere Reibungskoeffizienten und höhere Laufzeiten können

4 Ergebnisse und Diskussion

im Pin-on-Disk Test erreicht werden. Bereits bei einem Schichtgewicht von 16 mg S/m² kann dabei eine signifikante Reibungsminderung erzielt werden. Inwiefern höhere Schichtgewichte (> 36 mg S/m²) weiteren Einfluss auf eine den Reibungskoeffizienten haben, wurde bisher nicht untersucht. Da sich die Reibungskoeffizienten von Probe ZSA26 und ZSA36 zu Beginn zum Ende der Messungen nur noch geringfügig unterscheiden, ist mit einem noch höheren Schichtgewicht aber keine signifikante Reibungsminderung mehr zu erwarten.

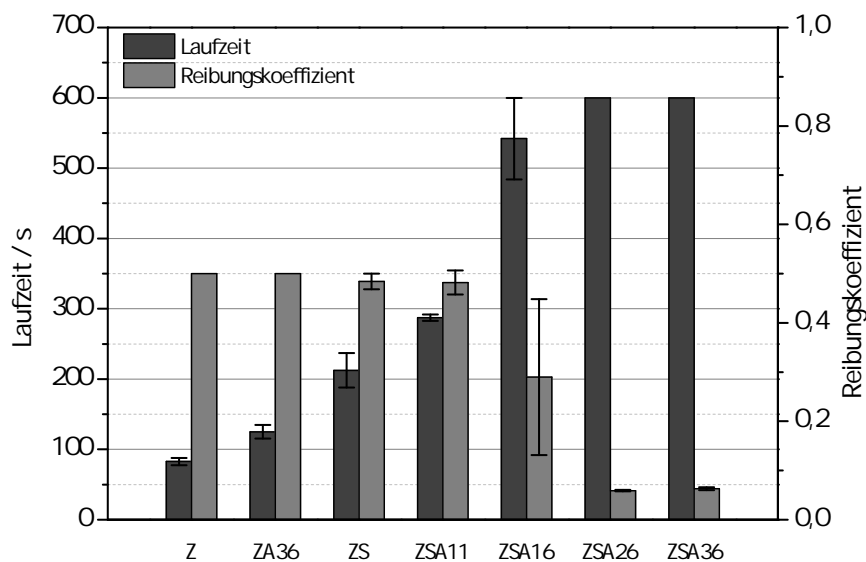


Abbildung 4.13: Übersicht über die Laufzeiten und Reibungskoeffizienten (über die gesamte Laufzeit) der Sulfat-beschichteten Proben im Pin-on-Disk Tribometer.

Ein höheres Schichtgewicht könnte ebenso zu Problemen bei automobiltypischen Folgeprozessen führen (z.B. Kleben), da letztlich die notwendige Grenzfläche zwischen dem Zinküberzug und dem Klebstoff durch die zusätzliche Beschichtung beeinflusst werden kann.

4.1.6 Untersuchung des Tribofilms

4.1.6.1 Zusammensetzung des Schmierfilms

Die Reibungskoeffizienten der Sulfat-beschichteten Proben unter einer zusätzlichen Beölung (ZSA36; $\mu = 0,06$) im Vergleich zur Referenzprobe (ZS, $\mu = 0,5$) deuten auf die Bildung eines Tribofilms in der Reibspur hin, welcher die Reibung zwischen dem Feinblech und der Stahlkugel effektiv vermindert.

Um den Tribofilm zu analysieren und tribochemische Reaktionen des Ammoniumzinksulfat zu identifizieren, wurde die Reibspur nach Beendigung der PoD Versuche zunächst Raman-spektroskopisch untersucht. Dazu wurde die Probe mit einem Schichtgewicht von 26 mg S/m^2 ausgewählt (s. Abb. 4.14).

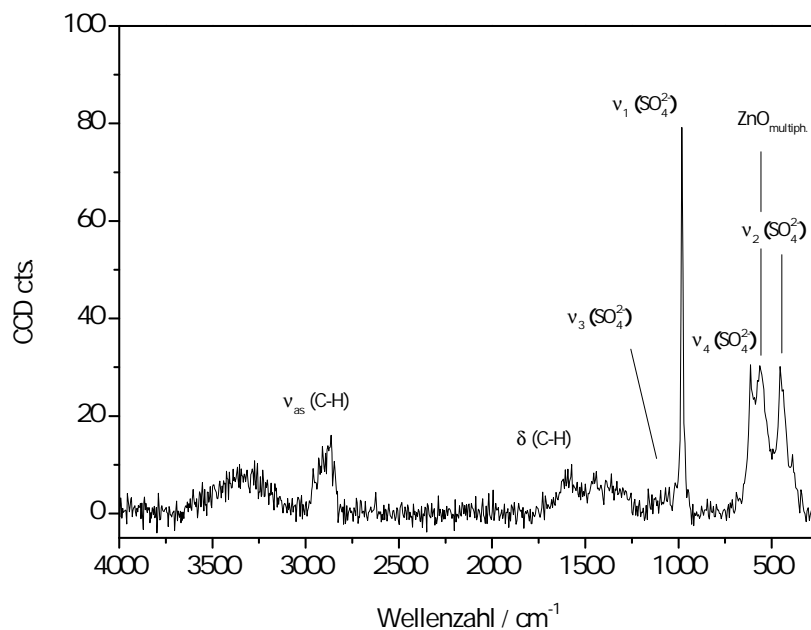


Abbildung 4.14: Raman-Spektrum aus der Reibspur (ZSA26) nach 10 Umdrehungen im PoD-Test.

4 Ergebnisse und Diskussion

In der Reibspur sind nach wie vor die Schwingungsbanden des SO_4^{2-} aus dem Ammoniumzinksulfat zu erkennen und treten bei 981, 613 und bei 454 cm^{-1} auf. Die Schwingungsbanden zwischen $1150\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ sind hier nur andeutungsweise zu erkennen, was auf das geringe Signal-Rausch-Verhältnis des aufgenommenen Spektrums zurückzuführen ist. Zwischen $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ und $1500\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ treten die C-H Valenz- und Deformationsschwingungen des eingesetzten Squalan auf. Bei 559 cm^{-1} ist die Schwingungsbande von ZnO zu beobachten [94, 95]. Da die Dicke des Schmierfilms nur wenige Nanometer beträgt, wird die unter dem Schmierfilm befindliche Oberfläche des Substrats (in diesem Fall ZnO) ebenfalls Raman-spektroskopisch angeregt. Die Bande bei 559 cm^{-1} wird daher durch die Substratoberfläche verursacht.

Die Schwingungsbanden des SO_4^{2-} -Ions sind nach wie vor an der gleichen Position im Raman-Spektrum zu beobachten, wie diese bereits im Ausgangszustand zu beobachten waren (Z + AS, s. Abb. 4.3). Das Raman-Spektrum in der Reibspur zeigt demnach keine chemische Veränderung in der Molekülstruktur der Sulfat-Beschichtung während der tribologischen Beanspruchung. Des Weiteren können in der Reibspur keine anderen Reaktionsprodukte, welche ebenfalls eine tribologische Wirkung zeigen könnten, nachgewiesen werden (z.B. Carbonate).

Zur Verifizierung der raman-spektroskopischen Untersuchungen wurden XPS Untersuchungen in der Reibspur durchgeführt. In Tab. 4.5 ist die Zusammensetzung der Oberfläche in der Reibspur (berechnet aus den Detailspektren) dargestellt. Die Probe musste verfahrensbedingt zuvor mit n-Hexan abgereinigt werden, um das überschüssige Squalan von der Oberfläche zu entfernen.

Tabelle 4.5: *Oberflächenchemische Zusammensetzung in der Reibspur von Probe ZSA26 nach 10 Umdrehungen im PoD Tribometer.*

	Zn	O	Al	C	N	S
	[at%]					
ZSA36	15	39	1	43	-	2

Neben Zink (15 at%), Aluminium (1 at%) und Sauerstoff (39 at%) wurden lediglich 2 at% Schwefel, der aus der Sulfat-Beschichtung stammt, wiedergefunden. Ein Großteil

4.1 Sulfat-basierte Umformhilfsmittel

der untersuchten Reibspur bildet Kohlenstoff, der auf das restliche Squalan, trotz des vorherigen Entferns mit n-Hexan, zurückgeführt werden kann. Stickstoff konnte in der Reibspur nicht mehr nachgewiesen werden. Das Bindungsenergie des S2p-Peaks in der Reibspur konnte bei 169,0 eV identifiziert werden und zeigt damit keine signifikante Veränderung des S2p Signals zum Ausgangszustand (169,2 eV). Damit gehen die XPS Messungen mit zuvor aufgenommenen Raman-Spektren aus der Reibspur einher und zeigen, dass keine Veränderung des AZS in der Reibspur eintritt.

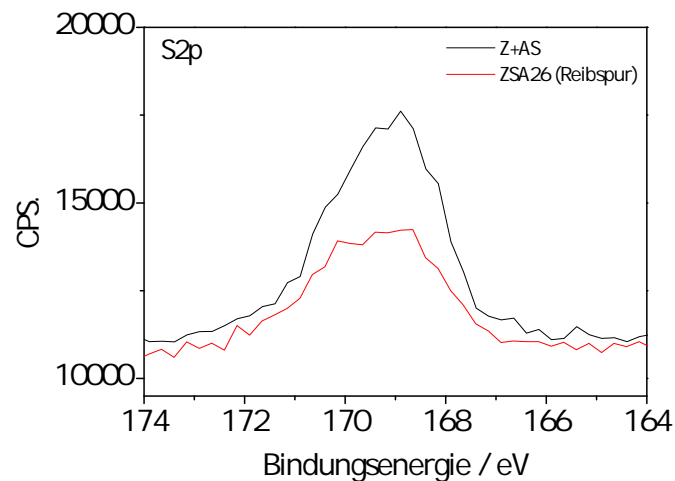


Abbildung 4.15: S2p Signal aus der Reibspur von Probe ZSA26 nach Beendigung des PoD Versuchs.

4.1.6.2 Morphologie des Tribofilms

Die morphologische Veränderung des Schmierfilms in der Reibspur wurde mittels FE-REM/EDX untersucht. Diese Untersuchungen sollen weiteren Aufschluss über das tribologische und tribochemische Verhalten des Ammoniumzinksulfat, insbesondere die Veränderung in der Morphologie, während der Belastung liefern.

4 Ergebnisse und Diskussion

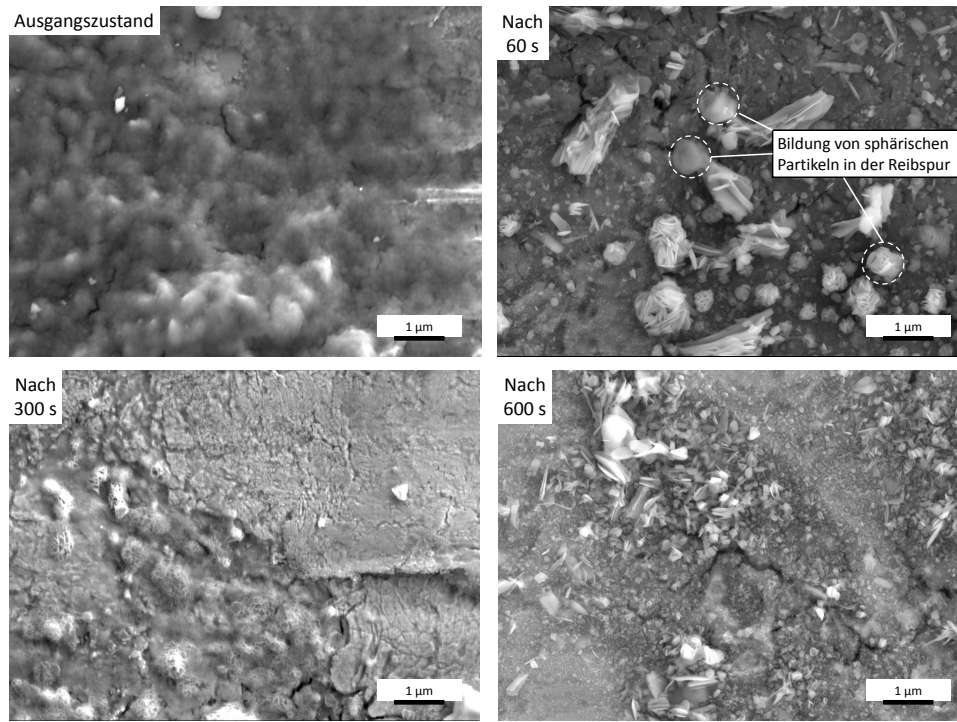


Abbildung 4.16: FE-REM Aufnahmen der Sulfat-Beschichtung im Ausgangszustand und nach 1, 5 und 10 Umdrehungen im Pin-on-Disk Test.

Dies wurde exemplarisch an einer Probe mit einem Schichtgewicht von 26 mg S/m^2 und zusätzlicher Beschichtung mit Squalan durchgeführt. Für eine zeitaufgelöste Analyse wurden die PoD-Versuche nach 1, 5 und 10 Umdrehungen abgebrochen. Daraufhin wurde die Probe in das FE-REM/EDX eingeschleust und der Tribofilm nach der jeweiligen Testdauer untersucht. Aufgrund der Analyse im Hochvakuum, musste die Probe zuvor mit n-Hexan abgereinigt werden, um überschüssiges Squalan aus der Reibspur zu entfernen. Die FE-REM Aufnahmen des Tribofilms sind in Abb. 4.16 dargestellt.

Nach einer Umdrehung (60 s) ist (anhand der FE-REM Aufnahmen) eine Bildung von runden bzw. sphärischen Partikeln mit einem Durchmesser von ca. $1 \mu\text{m}$ in der Reibspur zu erkennen. Zum Ende des PoD-Versuchs sind nur noch kleinere Partikel in der

4.1 Sulfat-basierte Umformhilfsmittel

Reibspur zu erkennen. Anhand von EDX-Untersuchungen der Reibspur (s. Abb. 4.17) ist deutlich zu sehen, dass die Partikel der Sulfat-Beschichtung zugeordnet werden können. In Tab. 4.6 ist die mittels EDX quantifizierte Elementzusammensetzung der in Abb. 4.6 dargestellten Messpunkte dargestellt.

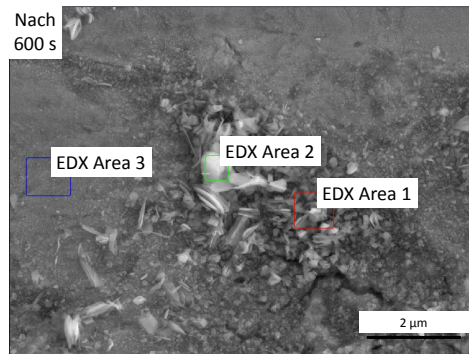


Abbildung 4.17: FE-REM Aufnahmen mit EDX-Messpunkten der Sulfat-Beschichtung nach 10 Umdrehungen. Ergebnisse der EDX-Messungen sind in Tab. 4.6 dargestellt.

Tabelle 4.6: Mittels EDX quantifizierte Elementzusammensetzung des Tribofilms in der Reibspur aus Abb. 4.17.

	Area 1	Area 2	Area 3
	at%		
Zn L	45,7	44,8	90,5
O K	45,6	46,7	9,1
S K	8,3	8,5	0,4
Al K	0,4	-	-

Im weiteren Verlauf (300 s, 5 Umdrehungen) sind nur noch kleinere Partikel des Sulfates in der Reibspur zu erkennen. Nach 10 Umdrehungen wurden die Partikel bzw. Agglomerationen vollständig zerrieben. Hierbei wird deutlich, dass die Sulfat-Beschichtung infolge der tribologischen Belastung einer morphologischen

4 Ergebnisse und Diskussion

Veränderung unterliegt. Dabei kann jedoch kein Einfluss der Morphologie des Tribofilms auf den Verlauf des Reibungskoeffizienten (s. Abb. 4.12) festgestellt werden. Bei der untersuchten Probe wurde stets ein Reibungskoeffizient von ca. 0,09 über den gesamten Testverlauf ermittelt.

4.1.6.3 Untersuchung der Verschleißkalotte

Neben dem Reibverhalten der Beschichtung auf dem verzinkten Stahlsubstrat wurden ebenso die Auswirkungen des AZS auf den Verschleiß während der PoD Versuche analysiert. Hierzu wurde der Durchmesser der Verschleißkalotten auf den Kugeln, die als Gegenkörper in den PoD-Versuchen verwendet wurden, lichtmikroskopisch bestimmt (s. Abb. 4.18). Die lichtmikroskopische Auswertung der Verschleißkalotte ist in Kap. 2.2.5 beschrieben.

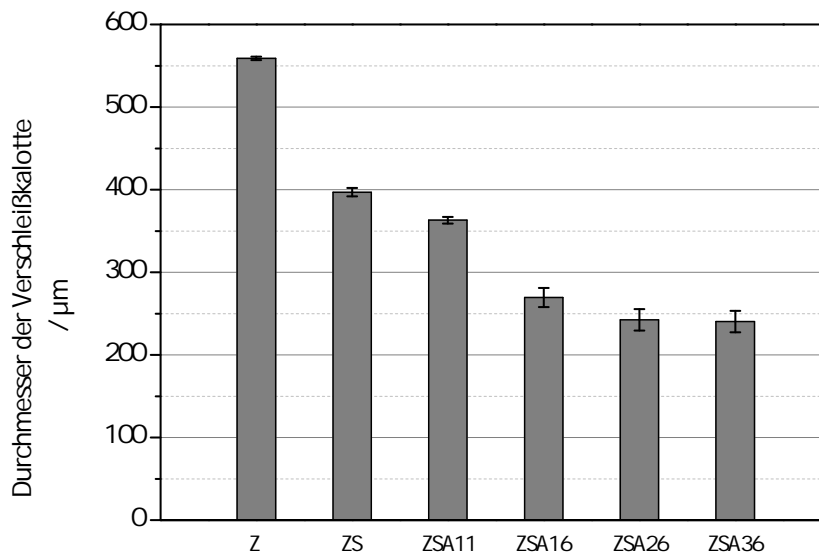


Abbildung 4.18: Durchmesser der Verschleißkalotte auf der verwendeten Stahlkugel.

4.1 Sulfat-basierte Umformhilfsmittel

Der Durchmesser der Verschleißkalotte auf der Kugel nach der PoD Untersuchung eines alkalisch gereinigten Substrats (Z) liegt bei durchschnittlich $550\ \mu\text{m}$. Hier ist insgesamt der höchste Verschleiß unter den analysierten Proben zu erkennen. Dies kann anhand des Reibungskoeffizienten der Proben während des PoD-Versuch erläutert werden kann (s. Abb. 4.13). Zu Anfang der Untersuchung trat ein Reibungskoeffizient von ca. 0,25 auf. Bereits nach 90 s wurde ein Reibungskoeffizient von 0,5 erreicht. Da kein Schmiermittel eingesetzt wurde, trat in diesen Versuchen eine Grenzreibung (s. Kap. 2.2.3) auf und die Stahlkugel und das verzinkte Feinblech standen in einem direktem Metall-Metall Kontakt. Dementsprechend ist bei diesen Versuchen ein hoher Verschleiß an der Kugel zu beobachten.

Erfolgt der Versuch unter einer Beschichtung des Feinblechs mit Squalan (ZS), ist eine Reduzierung der Verschleißkalotte auf ca. $400\ \mu\text{m}$ zu beobachten. Squalan wirkt dabei kurzzeitig reibungsmindernd, wie anhand der Reibungskoeffizienten zu beobachten ist (s. Abb. 4.12) und spiegelt sich letztlich auch in einem geringeren Verschleiß als bei einer vollkommen unbeschichteten Probe (Z) wieder.

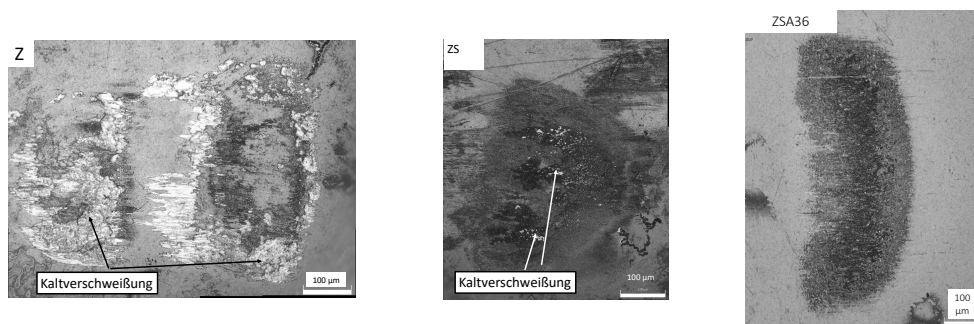


Abbildung 4.19: Verschleißkalotten auf der Stahlkugel nach PoD-Versuchen an einer unbeschichteten (Z), mit Squalan (ZS) und Squalan und AZS beschichteten Probe (ZSA36).

Sulfat-beschichtete Proben unter einer zusätzlichen Beschichtung mit Squalan (ZSA11 - ZSA36) zeigen insgesamt den geringsten Verschleiß der untersuchten Proben. Bei Probe ZSA11 liegt der Durchmesser der Verschleißkalotte bei ca. $370\ \mu\text{m}$. Bei einem Schichtgewicht von $16\ \text{mg S/m}^2$ beträgt der Durchmesser ca. $260\ \mu\text{m}$. Die

4 Ergebnisse und Diskussion

kleinste Verschleißkalotte ist bei einem Schichtgewicht von 26 bzw. 36 mg S/m² (ZSA26/ZSA36) zu beobachten (ca. 250 µm). Der Verlauf der Reibungskoeffizienten in den PoD-Untersuchungen war bei Probe ZSA26 und ZSA36 ähnlich, wodurch sich auch ein ähnlicher Verschleiß während der Untersuchungen ergeben.

Die Verschleißkalotten der Proben Z, ZS und ZSA36 sind in Abb. 4.19 dargestellt und zeigen exemplarisch die in Abb. 4.18 gezeigte Verschleißminderung. In der Verschleißkalotte bei der Referenzprobe (Z) und der Squalan-beschichteten Probe (ZS) ist ein adhäsiver Verschleiß bzw. sind Kaltverschweißungen zu beobachten (s. Kap. 2.2.4). Bei Probe ZSA36 dagegen können keine Kaltverschweißungen identifiziert werden.

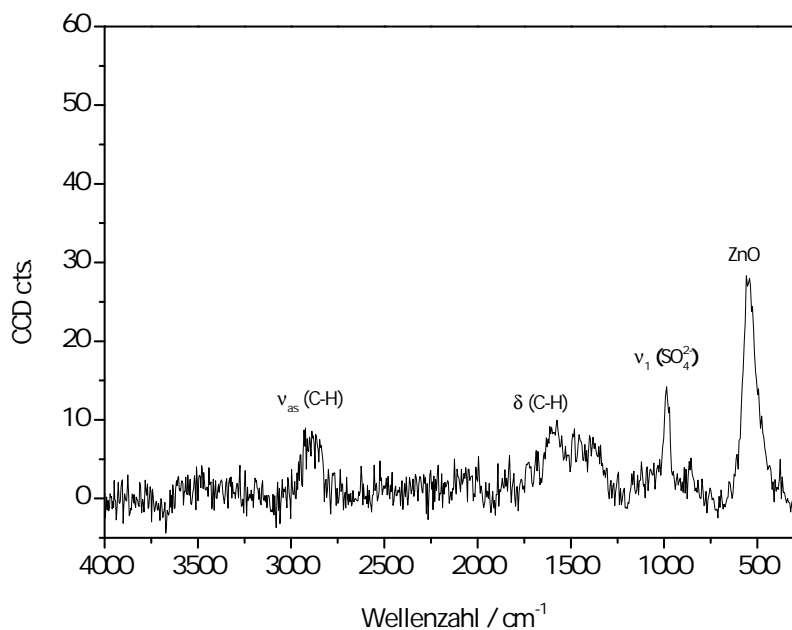


Abbildung 4.20: Raman-Spektrum innerhalb der Verschleißkalotte nach 10 Umdrehungen an Probe ZSA36

In Abb. 4.20 ist ein Raman-Spektrum dargestellt, welches in der Verschleißkalotte der Stahlkugel nach dem PoD-Versuch von Probe ZSA36 aufgenommen wurde.

4.1 Sulfat-basierte Umformhilfsmittel

Die Schwingungsbanden zwischen $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ können asymmetrischen Valenzschwingungen $-\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ - des eingesetzten Squalan zugeordnet werden. Die entsprechenden Deformationsschwingungen $-\delta(\text{C-H})$ - sind bei ca. 1500 cm^{-1} zu finden. Die Schwingungsbande bei 981 cm^{-1} ist dem AZS zuzuordnen. Anhand der Bande bei 559 cm^{-1} ist ebenso ZnO von der Substratoberfläche zu finden. Das Raman-Spektrum der Verschleißkalotte zeigt damit ähnliche Schwingungsbanden wie im Raman-Spektrum der Reibspur (s. Abb. 4.14) detektiert wurden und lässt auf eine Übertragung des Tribofilms aus der Reibspur auf die Kugel schließen.

Die Bildung eines Transferfilms kann den Reibwert bedeutend vermindern, wie tribologische Untersuchungen an Polymeren zeigen [35,36]. Ein Transferfilm auf der Oberfläche des Werkzeugs, der die tribologisch aktive Komponente enthält, führt oberflächennah zu einer neuen Werkstoffpaarung (AZS/AZS, zuvor Stahl/AZS) in der Reibspur. Da AZS vermutlich eine niedrigere Härte als Stahl aufweist, führt die Übertragung des Transferfilms zu einer Ausbildung eines weich/weichen Werkstoffpaares. Bei dem vorherigen Kontaktpaar Stahl/AZS handelte es sich um ein hart/weiches Werkstoffpaar.

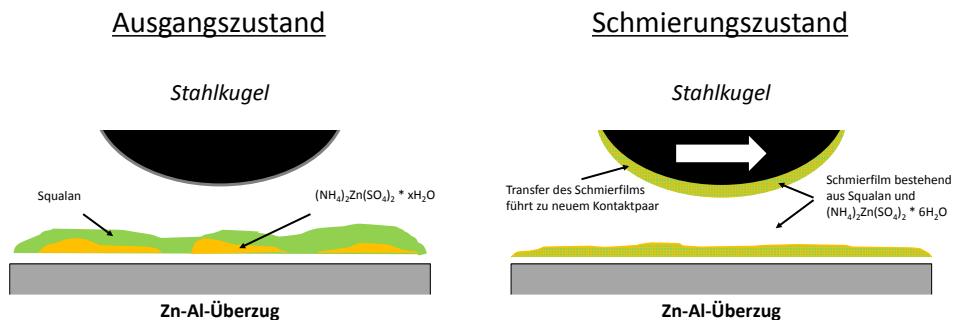


Abbildung 4.21: *Bildung eines Transferfilms auf der Oberfläche der Stahlkugel. Dieser führt zu einer neuen Werkstoffpaarung, wodurch im vorliegenden Fall die Reibung vermindert wird.*

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1.7 Zusammenfassung

Ziel dieses Kapitels war die Untersuchung der oberflächenchemischen und tribochemischen Eigenschaften einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -basierten Beschichtung auf einer dressierten feuerverzinkten Stahloberfläche. Die Beschichtung erfolgte mithilfe eines Chemcoaters, bei dem das Substrat über eine wässrige $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung beschichtet wird. Über verschiedene oberflächenanalytische Methoden (XPS, CRM, FE-REM/EDX) sollte die Schicht nach der Applikation charakterisiert und eine mögliche Reaktion der Lösung mit dem Substrat identifiziert werden. Die tribochemischen Eigenschaften wurden nach Durchführung verschiedener Versuche im Pin-on-Disk Tribometer untersucht.

Raman-spektroskopische Untersuchungen zeigen eine Reaktion der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung mit dem Überzug zu Ammoniumzinksulfat $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Zink bzw. Zinkoxid wird aufgrund des geringen pH-Werts der Lösung (pH 5,4) aus dem Überzug gelöst und gelangt als Zn^{2+} in den Nassfilm. Die anschließende Trocknung des Feinblechs resultiert in einer Kristallisation des $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ auf der Oberfläche des Feinblechs. Anhand der Raman- und XP-Spektren wurde deutlich, dass lediglich Zink mit der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung reagiert. Eine Reaktion mit dem nativen Aluminiumoxid auf der Oberfläche des verzinkten Feinblechs konnte nicht beobachtet werden.

Raman-spektroskopische Flächenscans offenbaren eine bevorzugte Reaktion des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mit dem Zinküberzug in den Dressierstrukturen der Oberfläche. Grund hierfür ist die komplexe Topografie des Überzugs. Dressierte Bereiche liegen mit 2-3 μm tiefer als undressierte Bereiche, wodurch die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung (während der Beschichtung) in den Dressierstrukturen akkumulieren und zu Ammoniumzinksulfat reagieren kann.

Die tribologischen Untersuchungen im Pin-on-Disk Test zeigen, dass das gebildete $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ nur nach zusätzlicher Beölung (Squalan als Modellsubstanz) eine deutliche Reibungsminderung aufzeigt. Unter trockenen Bedingungen (ohne zusätzliche Beölung) konnte keine signifikante Reibungsminderung beobachtet werden. Die Ergebnisse zeigen eine Abhängigkeit der Reibung und des Verschleiß vom

4.1 Sulfat-basierte Umformhilfsmittel

Schichtgewicht der Sulfat-Beschichtung. Mit höherem Schichtgewicht wurden ein geringerer Reibungskoeffizient und ein geringerer Verschleiß erzielt.

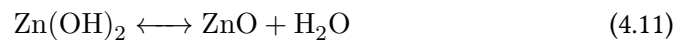
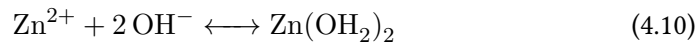
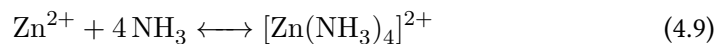
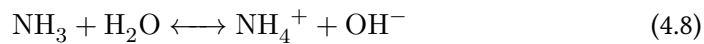
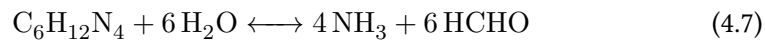
Analytische Untersuchungen der Reibspur zeigen, dass der Tribofilm aus Ammoniumzinksulfat und Squalan besteht. Hierbei konnte keine chemische Veränderung des Ammoniumzinksulfat während der tribologischen Beanspruchung beobachtet werden. Raman-und XP-spektroskopische Messungen zeigen, dass Ammoniumzinksulfat weiterhin in der Reibspur vorliegt. FE-REM/EDX Aufnahmen des Tribofilms in der Reibspur belegen, dass die Sulfat-Beschichtung einer enormen Deformation unterliegt und die Morphologie des Tribofilms stetig verändert wird. Dabei konnte kein Einfluss der Morphologie auf den Reibungskoeffizienten beobachtet werden.

4.2 Nanoskalige Zinkoxide als Umformhilfsmittel

4.2.1 Allgemeines

Im zweiten Teil dieser Ausarbeitung steht die oberflächenchemische und tribochemische Untersuchung einer Nano-ZnO Beschichtung als Umformhilfsmittel im Fokus. Die Beschichtung wurde mithilfe eines Tauchverfahrens auf das feuerverzinkte Feinblech aufgebracht wurde, wobei neben Zn-Al auch Zn-Al-Mg überzogenes Feinblech betrachtet wurde (s. Kap. 2.1).

Die Beschichtung erfolgte in einer wässrigen Lösung aus Zinknitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) und Hexamethylentetramin ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, HMTA). Zuvor wurden die Oberflächen entölt und alkalisch gereinigt (s. Probenpräparation in Kap. 3.2.2). Die Synthese der ZnO-Schicht auf dem Substrat erfolgt über eine mehrstufige Reaktion des Zinknitrat mit dem HMTA in der wässrigen Lösung. Zinknitrat stellt die für die Synthese notwendigen Zn^{2+} -Ionen bereit. Das HMTA dient hierbei zur Koordination des Zn^{2+} in der wässrigen Lösung und erzeugt durch Freisetzung von NH_3 einen alkalischen pH-Wert (s. Gl. 4.7 - 4.11 [96]).



Die Synthese von hochkristallinem ZnO kann selbst nur auf einer ZnO-Schicht erfolgen, welche in diesem Fall als Keimschicht (engl. *seed layer*) fungiert. Diese

4.2 Nanoskalige Zinkoxide als Umformhilfsmittel

Keimschicht muss in den meisten Fällen vor der eigentlichen Beschichtung des Substrats erzeugt werden. Wie jedoch bereits in Kap. 2.1 erwähnt, weisen Zn-Al und Zn-Al-Mg Substrate bereits eine native ZnO Schicht auf der Oberfläche auf. Daher kann auf die Erzeugung einer Keimschicht an dieser Stelle verzichtet werden und das Substrat kann ohne zusätzliche Vorbereitung (abgesehen von einer Reinigung) verwendet werden (s. Abb. 4.22).

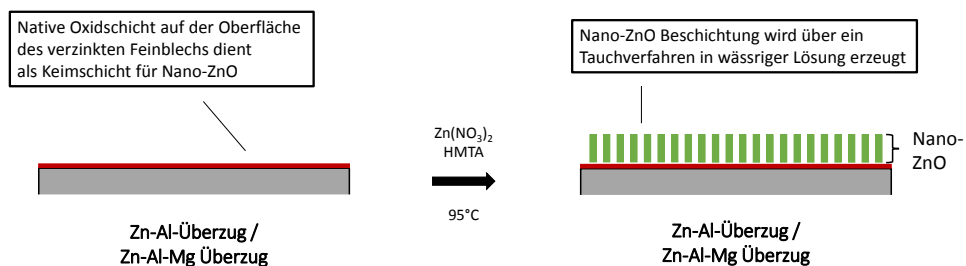


Abbildung 4.22: Erzeugung einer Nano-ZnO Schicht als Umformhilfsmittel für eine feuerverzinkte Stahloberfläche. Im vorliegenden Kapitel wurde Zn-Al und Zn-Al-Mg überzogenes Feinblech verwendet.

Im ersten Schritt dieses Kapitels wurde die Oberfläche der Substrate nach der alkalischen Reinigung untersucht, um den Ausgangszustand der Substrate und die genaue Zusammensetzung der Keimschicht zu bestimmen. Dabei sollten vor allem der Unterschied zwischen dem Zn-Al und Zn-Al-Mg Feinblech hinsichtlich der Keimschicht hervorgehoben werden, da das Kristallwachstum des Nano-ZnO maßgeblich durch die chemische Zusammensetzung der Keimschicht beeinflusst werden kann [97, 98]. Im Anschluss an die Beschichtung wird die resultierende ZnO-Schicht mittels konfokaler Raman-Mikroskopie, Röntgendiffraktometrie und FE-REM/EDX charakterisiert.

Die tribologischen Untersuchungen erfolgen, wie bereits bei den Sulfat-basierten Beschichtungen, in einem Pin-on-Disk Tribometer. Das Reibungs- und Verschleißverhalten der Beschichtung wird im Hinblick auf die Morphologie der ZnO-Kristalle und dem gewählten Substrat (Zn-Al/Zn-Al-Mg) charakterisiert. Das Verhalten der Beschichtung unter der tribologischen Beanspruchung wird anhand der Reibspur

4 Ergebnisse und Diskussion

und der Untersuchung des Tribofilms bestimmt.

4.2.2 Untersuchung der Substrate nach Entölung und alkalischer Reinigung

Zunächst wird die native Oxidschicht, welche sich nach der alkalischen Reinigung auf der Oberfläche des Zn-Al und Zn-Al-Mg Substrats bildet und als Keimschicht für die Nano-ZnO Beschichtung fungiert, mittels XPS charakterisiert. Die Proben wurden entölt und mit Ridoline C72 (Henkel AG & Co. KGaA), einem industriell genutzten alkalischen Reiniger, behandelt (s. Kap. 3.2.2). Die XP-Detailspektren liefern die oberflächenchemische Zusammensetzung und sind in Abb. 4.23 dargestellt. Die mittels XPS bestimmten Bindungsenergien können Tab. 4.7 entnommen werden.

Tabelle 4.7: Mittels XPS bestimmte Bindungsenergien ausgewählter Elemente

	Zn2p _{3/2}	Al2p	Mg2p	O1s
	[eV]			
Zn-Al	1021,7	-	-	531,4
Zn-Al-Mg	1022,0	74,2	50,0	531,5

Die Bindungsenergien des Zn2p_{3/2} Peaks liegen bei 1021,7 eV (Zn-Al) bzw. 1022 eV (Zn-Al-Mg) und deuten auf beiden Substraten auf Zn²⁺ in ZnO hin. Das Al2p Signal auf Zn-Al-Mg Substraten zeigt eine Bindungsenergie bei 74,2 eV und zeigt Al₂O₃ auf der Oberfläche des Feiblechs. Auf dem Zn-Al Substrat hingegen ist kein Al₂O₃ mehr zu beobachten. Dieses wurde durch die alkalische Reinigung vollständig entfernt [18]. Der Mg2p Peak auf dem Zn-Al-Mg Substrat zeigt MgO auf der Oberfläche. Auf der Oberfläche des Zn-Al Feiblechs ist, wie zu erwarten, kein Mg zu detektieren.

Den XPS-Ergebnissen folgend, besteht die Keimschicht auf dem Zn-Al-Mg Feiblech aus ZnO, Al₂O₃ und MgO. Die Oberfläche des Zn-Al Substrats setzt sich nur aus ZnO zusammen. Die Keimschichten unterscheiden sich demnach anhand einer unterschiedlichen Oxidzusammensetzung, wodurch ein substratbedingter Unterschied in der Verteilung und Morphologie des Nano-ZnO zu erwarten ist.

4.2 Nanoskalige Zinkoxide als Umformhilfsmittel

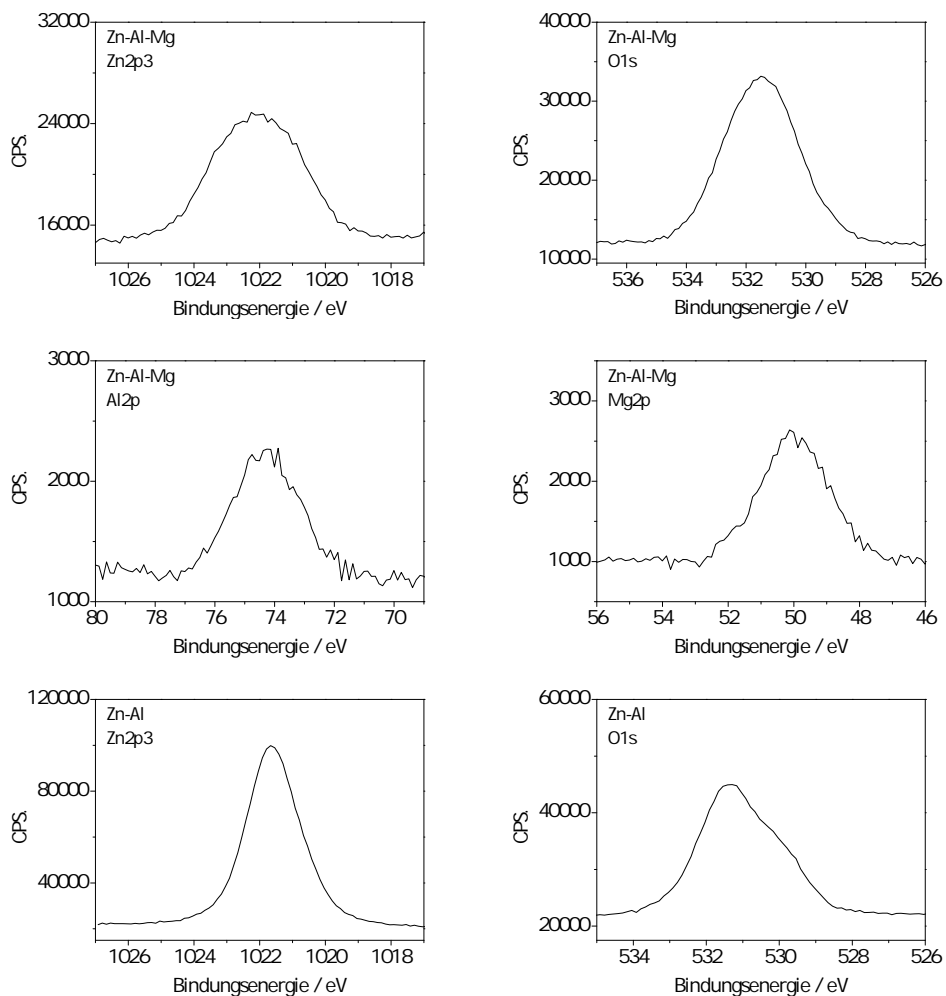


Abbildung 4.23: XP-Detailspektren auf einem Zn-Al und Zn-Al-Mg überzogenem Feinblech nach Entölung in *n*-Hexan und Ethanol und anschließender Reinigung in Ridoline C72 (30 g/L, 55 °C, 30 s). Die ermittelten Bindungsenergien sind in Tab. 4.7 dargestellt.

In Abb. 4.24 ist FE-REM Aufnahmen der Oberfläche eines Zn-Al und Zn-Al-Mg Überzugs mit Angabe der unterschiedlichen Phasen auf auf dem Substrat dargestellt.

4 Ergebnisse und Diskussion

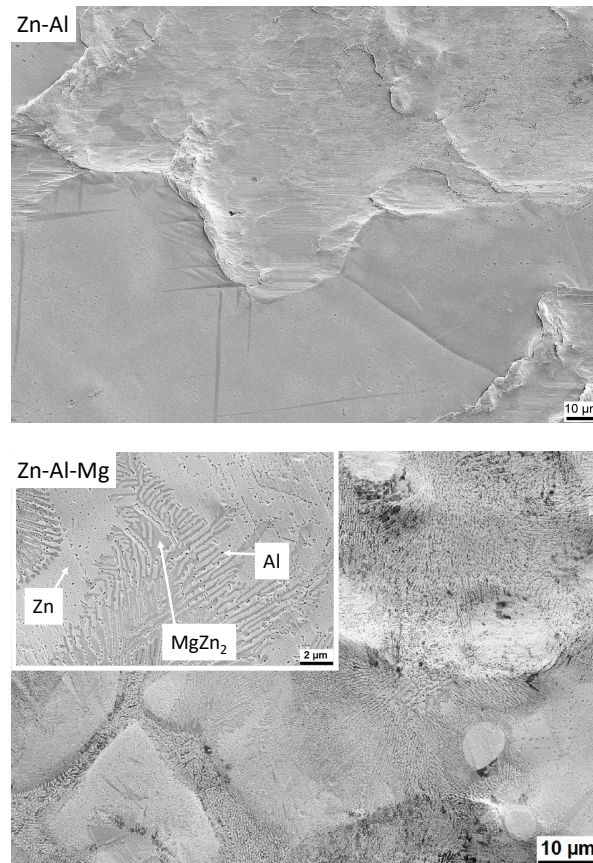


Abbildung 4.24: FE-REM Aufnahmen der Oberfläche eines Zn-Al und Zn-Al-Mg Feinblechs nach der alkalischen Reinigung.

Auf Zn-Al-Mg Substraten ist dabei die Ausbildung der MgZn_2 -Phasen im metallischen Überzug zu erkennen. Untersuchungen zur lokalen Verteilung des ZnO , Al_2O_3 und MgO zeigen, dass diese bei dressierten Oberflächen vorwiegend auf den entsprechend darunter liegenden Phasen des Überzugs wiederzufinden sind [26]:

- Zn-Phase - ZnO
- MgZn_2 - MgO

- Al-Phase - Al_2O_3

Auf der Oberfläche des Zn-Al Feinblechs sind, wie zu erwarten, keine unterschiedlichen Phasen zu erkennen.

Zunächst erfolgt die oberflächenchemische und tribochemische Untersuchung der Nano-ZnO Schicht auf einem Zn-Al Überzug. Anschließend wird diese Beschichtung auf einem Zn-Al-Mg Überzug untersucht.

4.2.3 Nano-ZnO auf Zn-Al Feinblech

4.2.3.1 Kristallstruktur der Beschichtung

Zunächst wurde die aufgebrachte Nano-ZnO Beschichtung mittels konfokaler Raman-Mikroskopie und Röntgendiffraktometrie analysiert. ZnO gehört zur Raumgruppe C_{6v}^4 , wodurch sich insgesamt 12 Schwingungsmoden, davon 3 akustisch und 9 optisch, ergeben [99]. Diese lassen sich nach der Gruppentheorie folgendermaßen darstellen:

$$\Gamma = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2 \quad (4.12)$$

Dabei sind A_1 und E_1 Raman- und infrarotaktiv. E_2 ist lediglich Raman-aktiv. B-Moden sind weder Raman- noch infrarotaktiv [100]. A_1 und E_1 spalten sich nochmals in transversale (TO) und longitudinale (LO) Moden auf. E_2 weist zwei Schwingungsmoden auf (E_2^{low}/E_2^{high}). Anhand der auftretenden Schwingungsmoden im Raman-Spektrum kann eine Aussage über die Struktur und Morphologie des Nano-ZnO getroffen werden. Abb. 4.25 zeigt Raman-Spektren der Nano-ZnO Beschichtung auf Zn-Al Feinblechen in Abhängigkeit einer Tauchzeit von 15, 30 und 60 min (Z-15, Z-30, Z-60).

Die Schwingungsbande mit der höchsten Intensität ist bei 432 cm^{-1} zu beobachten und kann auf die E_2 -Mode des ZnO zurückgeführt werden [99]. Diese Bande ist charakteristisch für die Wurtzit-Struktur des ZnO und deutet auf hochkristallines Nano-ZnO auf der Oberfläche des Feinblechs hin. Der Peak bei 564 cm^{-1} wird durch die A_1 -Mode verursacht. Dieser wird i.d.R. durch Defekte in der Kristallstruktur (z.B.

4 Ergebnisse und Diskussion

Fehlstellen) hervorgerufen und tritt vor allem bei amorphen bzw. nicht-kristallinen ZnO Schichten (engl. *bulk-ZnO*) auf [101]. Die Intensität dieser Schwingungsbande ist im Vergleich zur Bande bei 432 cm^{-1} sehr gering. Dies weist jedoch daraufhin, dass die ZnO Kristalle z.T. Defekte und Fehlstellen aufweisen. Die im Bereich von $1000 - 1200\text{ cm}^{-1}$ auftretende Schwingungsbande wird durch $2A_1$ - oder $2E_2$ -Moden hervorgerufen.

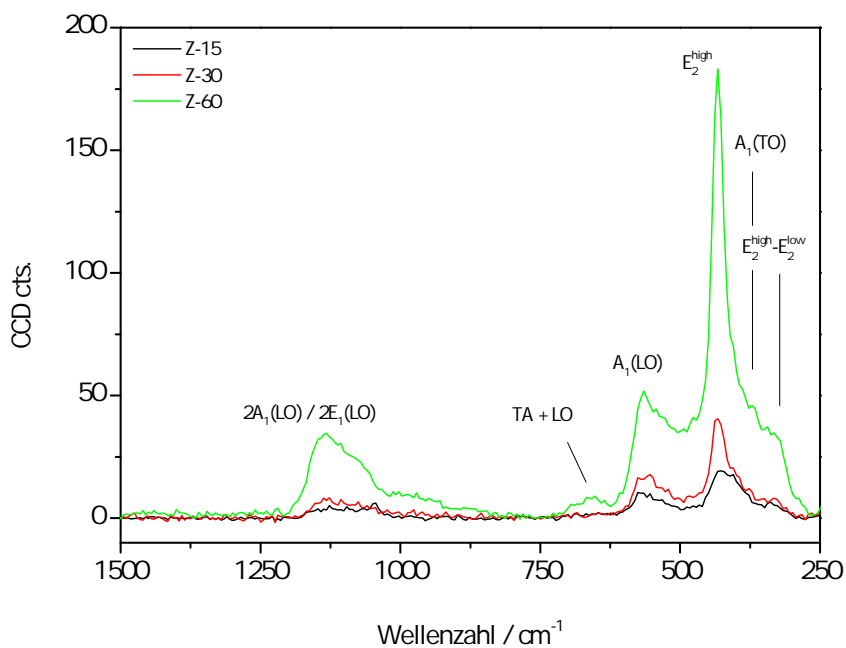


Abbildung 4.25: Raman-Spektren der nanoskaligen ZnO-Beschichtung auf einem Zn-Al Feinblech nach Tauchzeiten von 15, 30 und 60 min. Die Positionen der Schwingungsbanden sind in Tab. 4.8 dargestellt.

Mit zunehmender Tauchzeit ist ein Intensitätsanstieg der Schwingungsbanden im Raman-Spektrum zu erkennen, was auf ein kontinuierliches Wachstum der ZnO-Kristalle mit zunehmender Tauchzeit in der Beschichtungslösung hinweist. Ein Unterschied zwischen dem Nano-ZnO auf dressierten zu nicht-dressierten Bereichen

4.2 Nanoskalige Zinkoxide als Umformhilfsmittel

konnte im Zuge dieser Untersuchungen nicht beobachtet werden.

Die Zuordnung der Schwingungsbanden im Vergleich mit Literaturdaten ist in Tab. 4.8 dargestellt.

Tabelle 4.8: Zuordnung der Schwingungsbanden aus Abb. 4.25 und Verweis auf Literaturdaten.

Z + ZnO cm ⁻¹	Zuordnung	Referenz
332	E ₂ ^{high} -E ₂ ^{low}	[99] [102]
371	A ₁ (TO)	[99]
432	E ₂ ^{high}	[99]
564	A ₁ (LO)	[101]
651	TA +LO	[99]
1132	2A ₁ (LO)	[99]
	2E ₂ (LO)	

Um die Raman-spektroskopischen Ergebnisse zu verifizieren, wurden zusätzlich röntgendiffraktometrische Untersuchungen durchgeführt. Abb. 4.26 zeigt dabei das Diffraktogramm eines alkalisch gereinigten Zn-Al Substrats (Z-0) und nach Beschichtung mit ZnO (Tauchzeit: 60 min, Z-60).

In beiden Diffraktogrammen sind die Reflexe des Zn und Fe, die dem Grundsubstrat zugeordnet werden können, zu sehen. Die native ZnO Schicht auf dem Zn-Al Feinblech ist aufgrund der geringen Schichtdicke (3-5 nm [18]) mit der Röntgendiffraktometrie nicht detektierbar. Im Diffraktogramm der ZnO-beschichteten Probe zeigt der (002)-Reflex des Nano-ZnO die höchste Intensität. Anhand dieses Peaks kann das präferentielle Wachstum der Kristalle in c-orientierter Richtung gezeigt werden. Ebenso sind die Reflexe der (103)-, (110)-, (102)- und (100)-Ebene zu beobachten, die auf ZnO Kristalle mit unterschiedlichen Orientierungen in der Beschichtung hinweisen. Die Intensität dieser Reflexe ist im Vergleich zum (002)-Reflex jedoch sehr gering und deutet daher nur auf einen geringen Anteil derartiger Kristalle hin.

4 Ergebnisse und Diskussion

Damit bestätigt das Röntgendiffraktogramm insgesamt die Raman-spektroskopischen Ergebnisse, dass das präferentielle Wachstum der Kristalle in 002- bzw. in c-orientierter Richtung erfolgt [103].

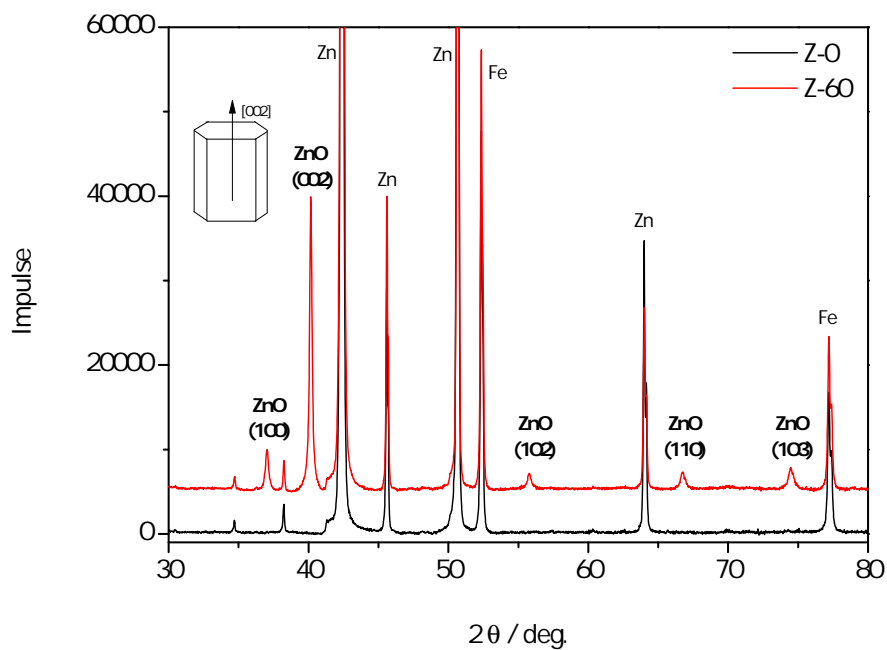


Abbildung 4.26: Röntgendiffraktogramm eines alkalisch gereinigten Zn-Al Substrats (Z-0) und nach Tauchbeschichtung mit ZnO (Beschichtungszeit: 60 min, Z-60).

4.2.3.2 Morphologie der Beschichtung

Die Morphologie der ZnO Beschichtung wurde mittels FE-REM/EDX Untersuchungen bestimmt. In Abb. 4.27 ist die Oberfläche eines Zn-Al überzogenen Stahlsubstrats, die mit Nano-ZnO nach unterschiedlichen Reaktionszeiten (15, 30 und 60 min) beschichtet wurden, dargestellt. Ein unbeschichtetes Feinblech (alkalisch gereinigt) dient als Referenz.

4.2 Nanoskalige Zinkoxide als Umformhilfsmittel

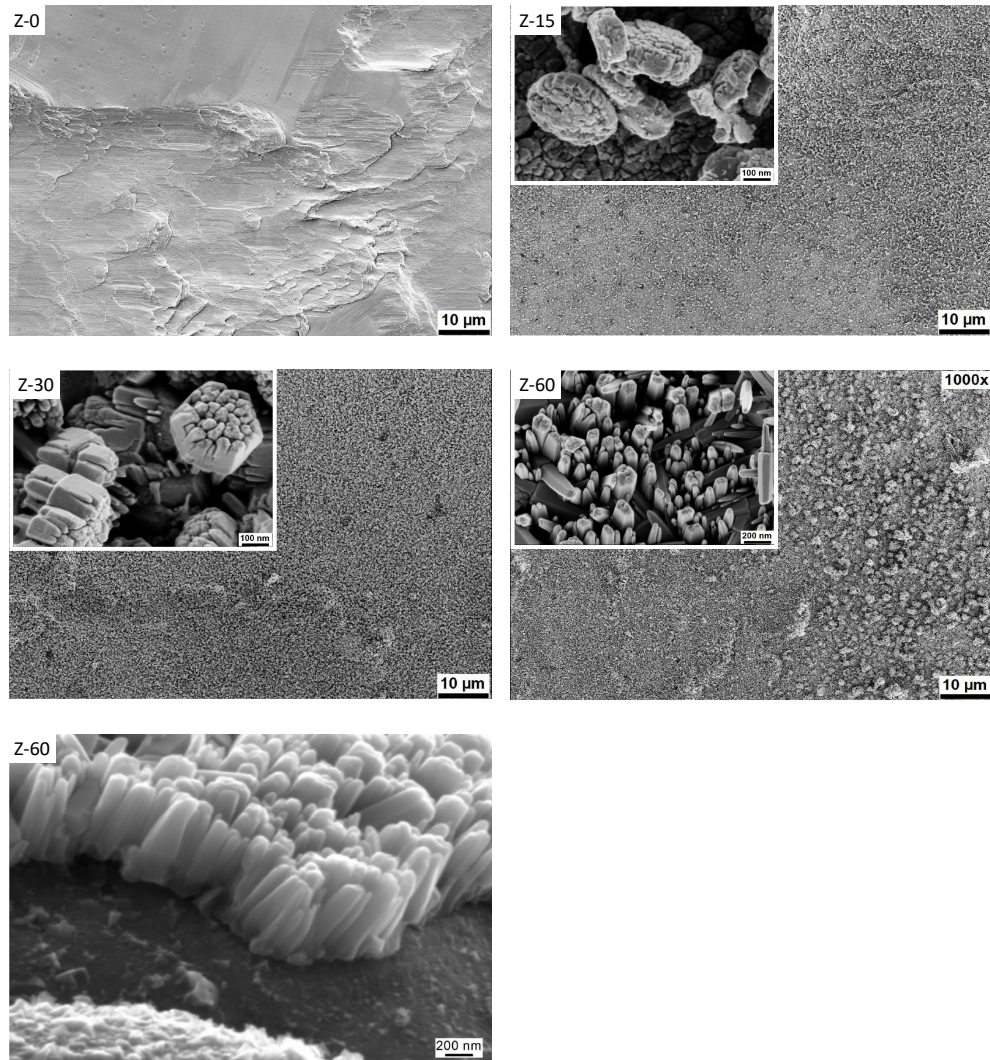


Abbildung 4.27: FE-REM Aufnahmen der nanoskaligen ZnO Beschichtung auf einem Zn-Al Feinblech nach Tauchzeiten von 15, 30 und 60 min (Z-15, Z-30, Z-60). Als Vergleich dient ein unbeschichtetes Zn-Al Feinblech (Z-0).

Bereits nach 15 Minuten ist die Bildung sphärischer ZnO-Kristalle mit einem Durchmesser von ca. 300 nm und einer Kantenlänge von 100 nm zu erkennen. Die Größe der Kristalle wurde anhand der FE-REM Aufnahmen bestimmt. Nach 30 Minuten ist

4 Ergebnisse und Diskussion

die typische hexagonale Kristallstruktur von ZnO zu sehen [55, 103, 104]. Nach 30 Minuten Beschichtungszeit beträgt die Kantenlänge ca. 400 nm. Nach 60 Minuten liegt die Kantenlänge der Kristalle in einer Spannbreite zwischen 900-1100 nm. Der Durchmesser der Kristalle ist mit ca. 300 nm unabhängig von der Beschichtungszeit konstant geblieben. Lediglich die Kantenlänge der Kristalle hat mit steigender Beschichtungszeit zugenommen. Dies kann auf das eingesetzte HMTA als Chelatbildner zurückgeführt werden kann, welches die unpolaren Ebenen des ZnO-Kristalls bedeckt. Hierdurch wird das Wachstum an den bedeckten Ebenen gehemmt und in (002)-Richtung begünstigt. Dementsprechend nimmt nur die Kantenlänge, jedoch nicht der Durchmesser der Kristalle, zu [105].

Die dressierte Oberfläche des Feinblechs wird relativ gleichmäßig von den ZnO-Kristallen beschichtet. Eine präferentielle Reaktion in den dressierten Bereichen, wie bei einer Beschichtung des Feinblechs mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ über ein Coil-Coating-Verfahren (s. Kap. 4.1), konnte nicht beobachtet werden.

4.2.3.3 Reibverhalten im Pin-on-Disk Tribometer

Die tribologischen Eigenschaften der nanokristallinen ZnO-Beschichtung wurden im Pin-on-Disk Tribometer untersucht. Die Untersuchungsparameter sind in Kap. 3.4.6 dargestellt.

Erste tribologische Versuche im PoD-Tribometer wurden, wie bei der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -basierten Beschichtung (s. Kap. 4.1), unter einer zusätzlichen Beölung von Squalan als Modellsubstanz für eine Beölung durchgeführt. Die mit ZnO beschichteten Proben (Zn-Al Überzüge) wiesen jedoch direkt zu Beginn der Versuche (0-60 s) mit Squalan einen zu hohen Reibungskoeffizient ($\mu > 0,5$) auf, wodurch nach wenigen Sekunden der Test geräteseitig abgebrochen wurde. Die Überschreitung eines Reibungskoeffizienten von $\mu > 0,5$ führt zu einem automatischen Abbruch des Versuchs durch das Tribometer, um eine Beschädigung des Messstandes und der Gerätekompenten zu vermeiden. Eine Auswertung des Reibverhaltens des Nano-ZnO war bei Verwendung von Squalan somit nicht möglich.

Daher wurden die Versuche unter zusätzlicher Beölung mit PL3802-39S (Fuchs Europe

4.2 Nanoskalige Zinkoxide als Umformhilfsmittel

GmbH), einem kommerziell erhältlichen Korrosionsschutz- und Umformöl (*Prelude*), untersucht. Da dieses Öl speziell auf eine Reibungs- und Verschleißminderung ausgelegt ist und entsprechende EP-/AW Additive enthält, sind deutlich niedrigere Reibungskoeffizienten als bei Verwendung von Squalan zu erwarten.

Die Proben wurden mit 10 μL des Umformöls beschichtet. In Abb. 4.28 sind die Reibungskoeffizienten eines alkalisch gereinigten Substrats (als Referenz) und mit ZnO beschichtete Proben (15, 30, 60 min) dargestellt.

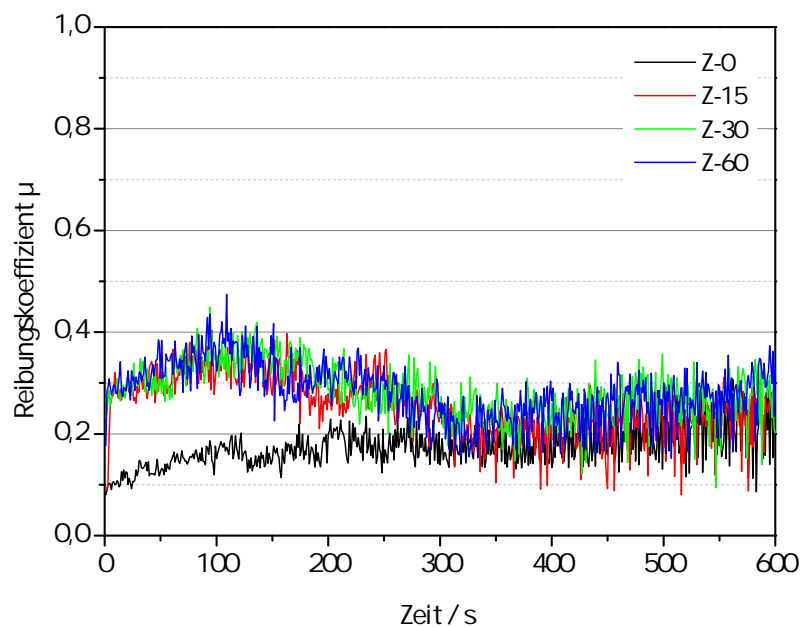


Abbildung 4.28: Zeitlicher Verlauf des Reibungskoeffizienten eines alkalisch gereinigten Zn-Al Substrats (Z) im Vergleich mit Nano-ZnO beschichteten Proben. Die Versuche wurden unter einer zusätzlichen Beölung mit PL3802 -39S durchgeführt.

Die Referenzprobe (ohne Beschichtung; Z-0) startet mit einem Reibungskoeffizienten von 0,1. Im Laufe des Tests ist ein Anstieg des Koeffizienten zu beobachten und zeigt zum Ende des Versuchs einen Wert von 0,2. Der relativ niedrige Reibungskoeffizient

4 Ergebnisse und Diskussion

zu Beginn der Untersuchung ist auf das PL3802 -39S zurückzuführen. Das Öl wirkt als effektives Schmiermittel und reduziert die Reibung zwischen der Stahlkugel und dem Zn-Al Feinblech. Der kontinuierliche Anstieg des Reibungskoeffizienten während des Verlaufs ist vermutlich auf den Austrag des Umformöls aus der Reibspur zurückzuführen. Dadurch erfolgt ein Abreißen des Schmierfilms, wodurch die Kugel und das Feinblech vermehrt in direktem (Metall/Metall-) Kontakt stehen und die Reibung entsprechend erhöht wird. Die prinzipiell geringeren Reibungskoeffizienten bei Verwendung des PL3802 -39S im Vergleich zu Squalan, das bei Untersuchung der Sulfat-beschichteten Proben verwendet wurde (s. Kap. 4.1.5.2), ist auf die EP-/AW Additive im PL3802 -39S zurückzuführen. Vermutlich finden mehrere tribochemische Reaktionen der Additive in der Kontaktzone statt, die einen effektiven Schmierfilm bilden und so die Reibung nachhaltig über den Versuchsverlauf vermindern. Da die Zusammensetzung des Öls nicht bekannt ist, kann hier jedoch kein Aufschluss über eine mögliche Reaktion zwischen den Additiven und der Oberfläche gegeben werden.

Die ZnO-beschichteten Proben (Z-15, Z-30, Z-60) wiesen im Vergleich zum unbeschichteten Substrat insgesamt eine höhere Reibung in den Untersuchungen auf. Bereits während der ersten Rotation (0-60 s) wurde bei allen ZnO-beschichteten Proben ein Reibungskoeffizient von ca. 0,3 beobachtet. Im weiteren Verlauf steigt der Reibwert kurzzeitig auf 0,4 an (120-140 s) und fällt danach wieder auf ca. 0,2 ab (300 s). Zum Ende der Untersuchung wurde bei allen Proben ein Reibungskoeffizient von ca. 0,3 festgestellt. Die erhöhte Reibung wird vor allem zu Anfang der Versuche (0-200 s) deutlich. Der Reibungskoeffizient wurde dabei durch eine Beschichtung mit Nano-ZnO von 0,15 (Z-0) auf 0,33 (Z-60) erhöht (s. Abb. 4.29).

Damit zeigt sich insgesamt, dass sich das Nano-ZnO nicht als Umformhilfsmittel für Zn-Al Feinblech eignet. Die hohe Reibung würde bei einer Umformung zu massiven Schäden an den Werkzeugen als auch am Feinblech selbst führen. Dabei ist zu beobachten, dass die erhöhte Reibung unabhängig von der gewählten Tauchzeit (15, 30, 60 min) bzw. der Kantenlänge der Kristalle auftritt. Bei allen Nano-ZnO beschichteten Proben wurden ähnliche Reibungskoeffizienten erzielt und zeigen damit, dass die Kantenlänge der Kristalle bzw. die Morphologie der Beschichtung keinen Einfluss auf die tribologische Wirksamkeit besitzt.

4.2 Nanoskalige Zinkoxide als Umformhilfsmittel

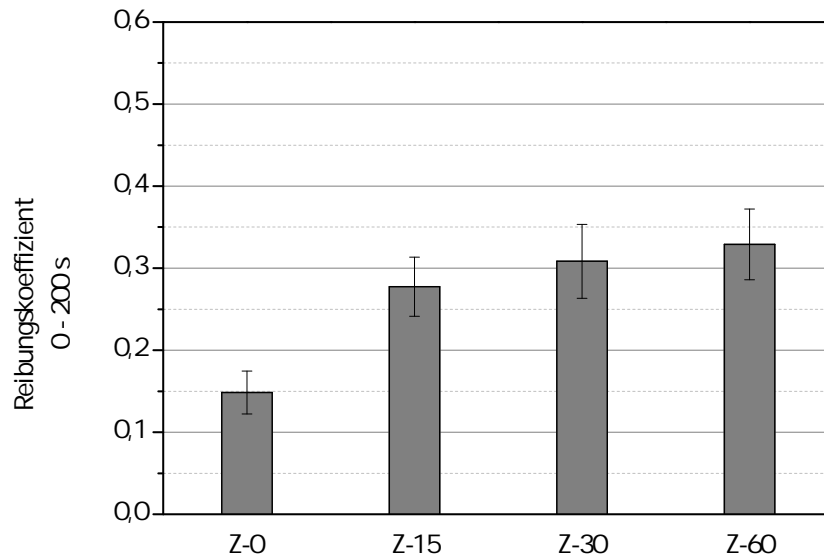


Abbildung 4.29: Durchschnittliche Reibungskoeffizienten der in diesem Kapitel untersuchten Proben im Bereich von 0-200 s.

4.2.3.4 Untersuchung der Reibspur

Die genaue Zusammensetzung des verwendeten Öls (PL3802 -39S), ist im Hinblick auf die darin enthaltenen (EP-/AW-) Additive nicht bekannt. Typischerweise treten zwischen EP/AW- Additiven und einer metallischen Oberfläche mehrere Reaktionen während einer tribologischen Beanspruchung auf. Derartige Reaktionen sind vor allem bei einem Einsatz von organischen Phosphorverbindungen in Ölen zu beobachten, die während einer tribologischen Beanspruchung entsprechende Metallphosphate oder -phosphite bilden [106]. Da jedoch nicht genau nachvollzogen werden kann, welche Additive in dem PL3802 -39S vorhanden sind, muss auf eine chemische Analyse des Tribofilms und der Reibspur an dieser Stelle verzichtet werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

Mithilfe von FE-REM Aufnahmen kann dennoch die morphologische Veränderung des Nano-ZnO in der Reibspur analysiert und charakterisiert werden. Dazu wurden FE-REM-Aufnahmen nach 60 s (1 Rotation) und nach 300 s (5 Rotationen) angefertigt, da während der PoD-Versuche zu diesen Zeitpunkten deutliche Unterschiede im Reibungskoeffizient zu beobachten waren (s. Abb. 4.30). Hierzu wurde Probe Z-60 (Tauchzeit: 60 min) verwendet. Vor der Untersuchung musste methodenbedingt das überschüssige Umformöl mit n-Hexan von der Oberfläche bzw. aus der Reibspur entfernt werden.

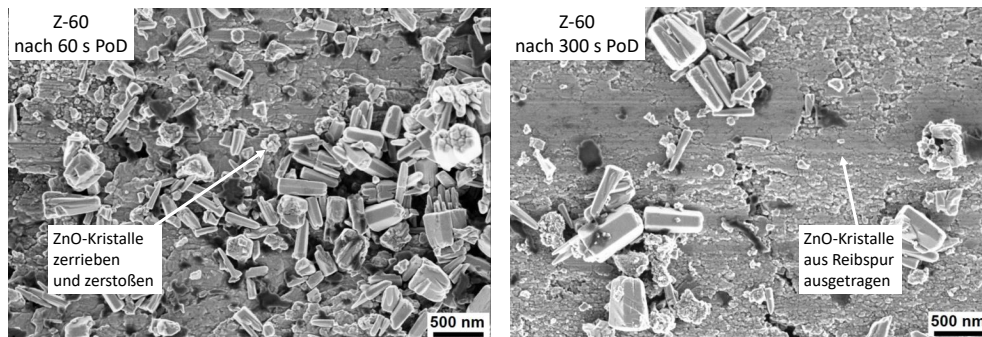


Abbildung 4.30: FE-REM Aufnahmen der Reibspur einer ZnO beschichteten Probe (Z-60) nach 60 s und 300 s.

Anhand der ersten Aufnahme (s. Abb. 4.30) ist zu erkennen, dass die Nano-ZnO Kristalle bereits zu Anfang der Versuche z.T. erheblich zerstört und in der Reibspur verteilt werden (s. Abb. 4.30 links). Hierbei sind einzelne Partikel zu beobachten, die aus den ZnO Kristallen herausgebrochen werden.

Nach 300 s (s. Abb. 4.30) sind nur noch vereinzelte ZnO Kristalle in der Reibspur zu beobachten. Ein Großteil der Beschichtung wurde bereits von der Oberfläche bzw. aus der Reibspur entfernt. Dabei ist die native Oberfläche des Zn-Al Feinblechs wieder zu erkennen. Anhand dieser Aufnahme wird deutlich, dass das Nano-ZnO bereits nach kurzer Zeit von der Oberfläche entfernt wird und sich damit nicht mehr in der Reibspur befindet. Dieser Abtrag lässt sich mit Beobachtungen aus dem Reibwertverlauf der Proben korrelieren. Während zu Anfang der Versuche (0 - 100 s) noch ein hoher Reibungskoeffizient auftritt ($\mu = 0,3 - 0,4$), zeigt der sinkende

Reibwert nach 100 s den stetigen Abtrag der Beschichtung, wodurch sich ähnliche Reibungszustände wie bei einer unbeschichteten Probe (Z-0) einstellen.

4.2.3.5 Einfluss der Kristallmorphologie auf den Reibwert

Veränderung der Morphologie

Die in Abb. 4.28 dargestellten Reibwerte zeigen, dass mithilfe einer Nano-ZnO Beschichtung (mit der oben gezeigten Morphologie) keine Reibungsminderung auf einem Zn-Al-Feinblech erzielt werden kann. Die bisher erzeugte Nano-ZnO Schicht eignet sich daher nicht für den Einsatz als Umformhilfsmittel für Zn-Al überzogenes Feinblech. Jedoch konnte von verschiedenen Autoren gezeigt werden, dass die Reibungs- und Verschleißigenschaften einer Nano-ZnO Beschichtung durch eine Veränderung der Kristallmorphologie beeinflusst werden kann [14, 56]. So wurde von Chai et al. beobachtet, dass mit kleinerem Durchmesser der Kristalle einer Nano-ZnO Beschichtung eine geringere Reibung beobachtet werden konnte als bei Kristallen mit einem größeren Durchmesser [14].

Aus diesem Grund wird die Morphologie bzw. die Kantenlänge und der Durchmesser der ZnO Kristalle in diesem Kapitel gezielt verändert, um eine mögliche Reibungsminderung auf einem Zn-Al Feinblech zu erzielen. Die Kantenlänge und der Durchmesser der Kristalle wird hierbei durch unterschiedliche Zusätze in der Beschichtungslösung variiert. Im ersten Schritt wurde ein Tauchverfahren mit $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, HMTA und Natriumcitrat angewandt. Bei einem Zusatz von Natriumcitrat in der Beschichtungslösung wurde die Bildung von ZnO Kristallen mit deutlich höherem Durchmesser beobachtet [50]. Des Weiteren wurde ein Tauchverfahren in $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ und HMTA durchgeführt, in welchem die Konzentration des HMTA auf 0,005 mol/L reduziert wurde. Da so weniger HMTA zur Verfügung steht, welches die unpolaren Seiten der ZnO Kristalle belegen, sollten der Durchmesser der Kristalle erhöht und die Kantenlänge verringert werden. Die Probenpräparation erfolgte wie in Kap. 3.2.2 beschrieben.

Die Morphologie der Nano-ZnO Beschichtungen wurde zunächst im FE-REM untersucht (s. Abb. 4.31). Zum Vergleich sind nochmals die FE-REM Aufnahmen einer

4 Ergebnisse und Diskussion

Tauchbeschichtung in einer $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{HMTA}$ (1:1) Lösung bei einer Tauchzeit von 60 min (Z-60) aufgeführt.

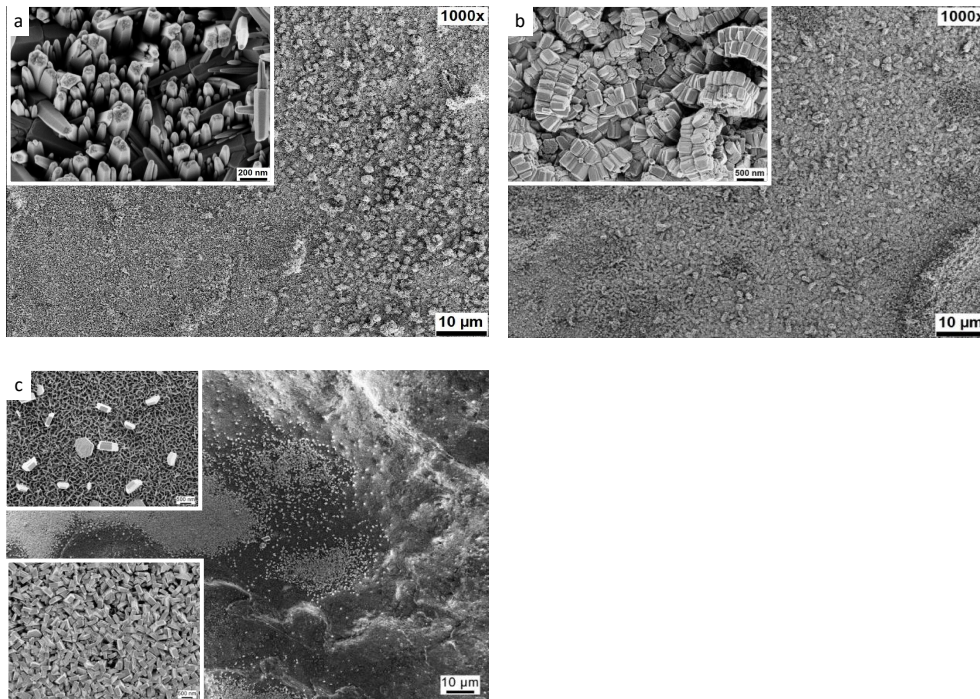


Abbildung 4.31: FE-REM Aufnahmen von Zn-Al Feinblechen nach Beschichtung Nano-ZnO in (a) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{HMTA}$ (1:1), (b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{HMTA}$ (1:0,1) und (c) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{HMTA}/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$

Bei Verwendung einer Lösung aus $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0,05 mol/L) und HMTA (0,005 mol/L) weisen die Kristalle eine Kantenlänge von ca. 550 nm auf. Der Durchmesser liegt bei 330 nm. Da im Vergleich zu Probe Z-60 weniger HMTA eingesetzt wurde sinkt die Kantenlänge der Kristalle. Der Durchmesser der Kristalle liegt mit ca. 330 nm jedoch in einem ähnlichen Bereich. Bei einem Zusatz von Natriumcitrat in der Beschichtungslösung sind Kristalle mit einem Durchmesser von ca. 600 nm zu erkennen (s. Abb. 4.31 (c)). Die Kantenlänge der Kristalle beträgt lediglich 200 nm und bilden einen gleichmäßigen Film auf der Oberfläche. Auf der Oberfläche sind jedoch nur

teilweise die typischen ZnO-Kristalle zu beobachten während einige Bereiche nur mit einer undefinierten Schicht belegt sind.

Reibverhalten

In Abb. 4.32 sind die durchschnittlichen Reibungskoeffizienten im PoD Versuch im Bereich von 0-200 s in Abhängigkeit des Durchmessers der Kristalle aufgetragen. Die PoD Versuche wurde unter den gleichen Bedingungen wie die Untersuchungen in Kap. 4.2.3.3 durchgeführt, um einen Vergleich der morphologisch veränderten Nano-ZnO Schichten mit den zuvor untersuchten Schichten zu ermöglichen.

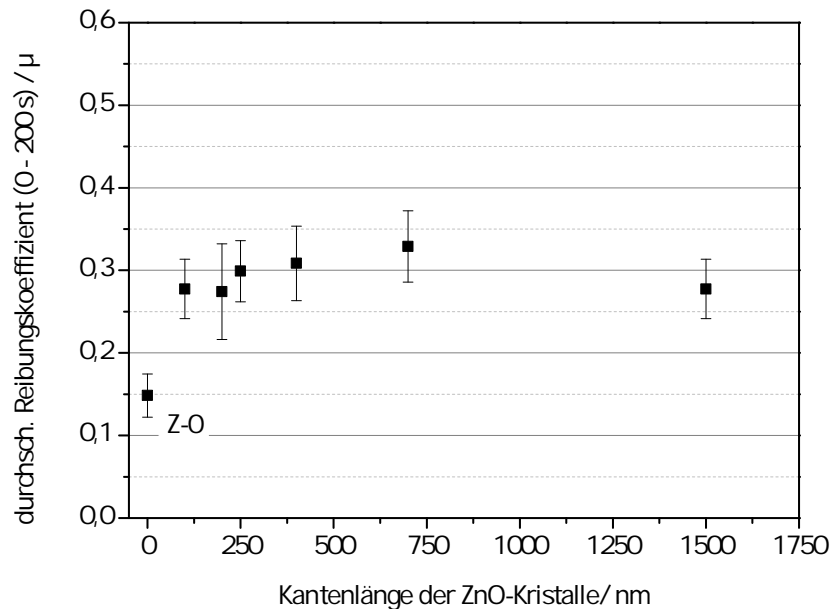


Abbildung 4.32: Durchschnittliche Reibungskoeffizienten (0-200 s) im PoD-Test der Nano-ZnO Schichten in Abhängigkeit der Kantenlänge der Kristalle.

Auch die morphologisch veränderten Beschichtungen zeigen im Vergleich zur Referenz keine Reibungsminderung. Alle Proben wiesen einen Reibungskoeffizienten zwischen 0,2 bis 0,3 in den ersten 200 s im PoD Versuch auf. Damit zeigt sich auch hier,

4 Ergebnisse und Diskussion

dass unabhängig vom Durchmesser und der Kantenlänge der Kristalle, die Reibung deutlich erhöht wird.

4.2.3.6 Schlussfolgerung

Raman-spektroskopische und röntgendiffraktometrische Untersuchungen zeigen, dass die Tauchbeschichtung eines Zn-Al Feinblechs in einer $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ /HMTA-Lösung zu einer hochorientierten kristallinen Nano-ZnO Beschichtung auf der Oberfläche führt. Dabei ist die typische Wurtzit-Struktur der Kristalle zu beobachten und eine Orientierung in 002-Richtung zu detektieren. Raman-spektroskopische Untersuchungen und FE-REM Aufnahmen zeigen, dass die Kantenlänge der Kristalle mit zunehmender Tauchzeit ansteigt. Dabei sind nach 60 min Tauchzeit Kristalle mit einer Kantenlänge von ca. $1000 \mu\text{m}$ zu erkennen. Der Durchmesser der Kristalle ist mit ca. 300 nm dabei nicht verändert worden. Die Oberfläche des Zn-Al Feinblechs ist gleichmäßig mit ZnO beschichtet worden und es wurden keine Unterschiede im Hinblick auf dressierte und nicht-dressierte Bereiche festgestellt.

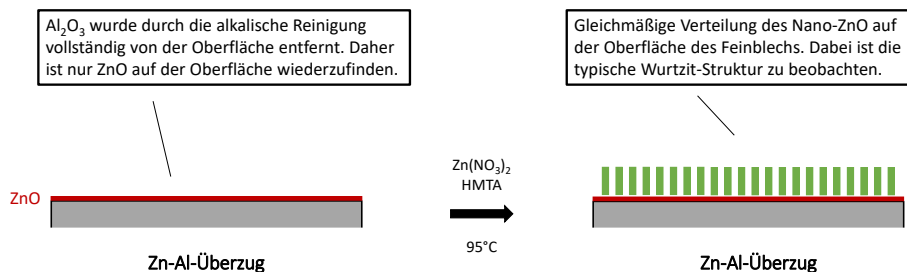


Abbildung 4.33: Schematische Darstellung der Beschichtung des Zn-Al überzogenen Feinblechs mit Nano-ZnO.

Schlussendlich ist die Reibungs- und Verschleißminderung eines Zn-Al überzogenen Stahlfeinblechs durch eine Nano-ZnO Schicht jedoch nicht möglich, wie Versuche im PoD Tribometer zeigen konnten (s. Abb. 4.28). Dabei wurde der Reibungskoeffizient von ca. 0,17 (Z-0, Referenz) auf ca. 0,3 (Z-60) erhöht. Ein tribologisch aktiver Film wurde nicht gebildet. Die Beschichtung wird lediglich aus der Reibspur ausgetragen.

4.2 Nanoskalige Zinkoxide als Umformhilfsmittel

Eine erhöhte Reibung wurde unabhängig von der Tauchzeit und letztlich der Kantenlänge der Kristalle beobachtet. Auch durch eine Veränderung des Durchmessers der ZnO Kristalle konnte keine Reibungsminderung erzielt werden.

Damit zeigt sich, dass die höheren Reibungskoeffizienten prinzipiell nicht durch die Morphologie der Beschichtung verursacht werden. Vermutlich werden die entsprechenden Reibwerte eher durch die mechanisch-physikalischen Eigenschaften der Beschichtung (z.B. Härte/Scherwiderstand) bestimmt. Im Zuge dieser Ausarbeitung konnten aufgrund der Rauheit des Feiblechs ($R_a = 1,56$) keine Härtemessungen durchgeführt werden.

Nano-ZnO eignet sich demnach nicht als Umformhilfsmittel für Zn-Al überzogenes Feiblech.

4.2.4 Nano-ZnO auf Zn-Al-Mg Feiblech

4.2.4.1 Kristallstruktur der Beschichtung

Parallel zu den Untersuchungen des Nano-ZnO auf einem Zn-Al überzogenen Feiblech wurden erstmals nanoskalige ZnO Beschichtungen auf einem Zn-Al-Mg Feiblech erzeugt. Hierzu wurde ebenfalls ein Tauchverfahren auf Basis einer wässrigen Lösung mit Zinknitrat und Hexamethylentetramin angewandt. Die Probenvorbereitung und -präparation erfolgte analog zur Präparation und Beschichtung des Zn-Al Feiblechs (s. Kap. 3.2.2).

In Abb. 4.34 sind Raman-Spektren der Oberfläche des Zn-Al-Mg Überzugs nach unterschiedlichen Tauchzeiten (ZM-15, ZM-30, ZM-60) dargestellt. Die höchste Schwingungsbande ist hier bei 432 cm^{-1} zu beobachten und lässt (ähnlich wie bei der Beschichtung auf dem Zn-Al Feiblech) auf eine hochkristalline ZnO Beschichtung auf dem Zn-Al-Mg Überzug schließen [99]. Der Peak bei 564 cm^{-1} ist auf die A_1 -Mode zurückzuführen. Ebenso sind Schwingungsbanden bei 331 cm^{-1} , 371 cm^{-1} , 651 und im Bereich zwischen $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Insgesamt treten hier also ähnliche Schwingungsbanden auf, wie bereits auf beschichteten Zn-Al Feiblechen beobachtet wurden (s. Abb. 4.25 & Tab. 4.8).

4 Ergebnisse und Diskussion

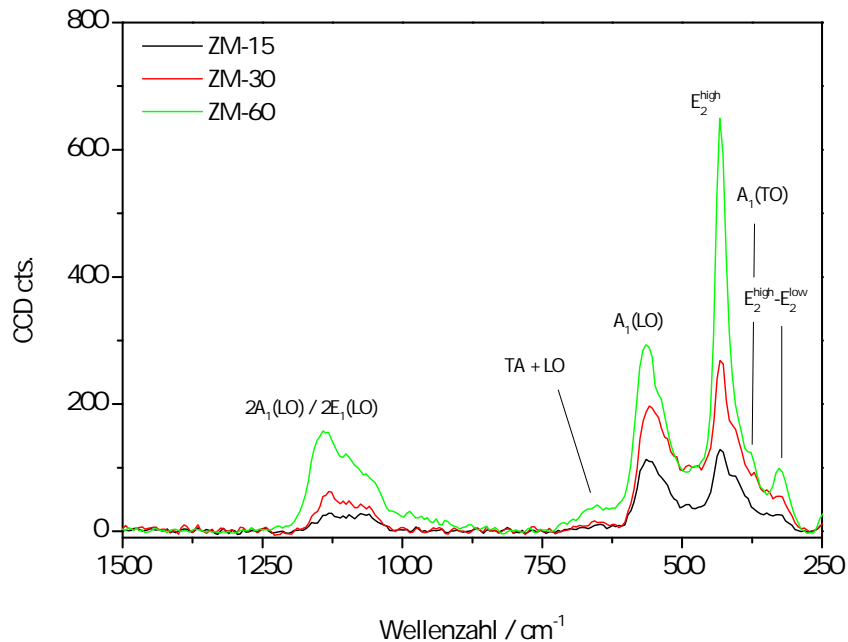


Abbildung 4.34: Raman-Spektren des Nano-ZnO auf der Zinkphase eines Zn-Al-Mg Überzugs nach Tauchzeiten von 15, 30 und 60 min.

Ein Röntgendiffraktogramm des beschichteten Zn-Al-Mg Feiblechs bestätigt die Raman-spektroskopischen Ergebnisse (s. Abb. 4.35). In beiden Diffraktogrammen sind die Reflexe des Zn, Fe und MgZn_2 des Zn-Al-Mg Überzugs zu sehen. Das Al kann aufgrund des geringen Gehalts im metallischen Überzug (1,5 %) nicht detektiert werden. Die mittels XPS bestimmten Oxide (ZnO , MgO und Al_2O_3) sind aufgrund der geringen Schichtdicke nicht detektierbar.

Das Diffraktogramm des ZnO-beschichteten Feiblechs zeigt eine ähnliche Kristallstruktur, wie bereits bei der ZnO Beschichtung auf dem Zn-Al Feiblech detektiert wurde (s. Abb. 4.26). Das höchste Signal ist der (002)-Reflex und zeigt die präferentielle Ausrichtung der ZnO-Kristalle auf der Oberfläche des Feiblechs.

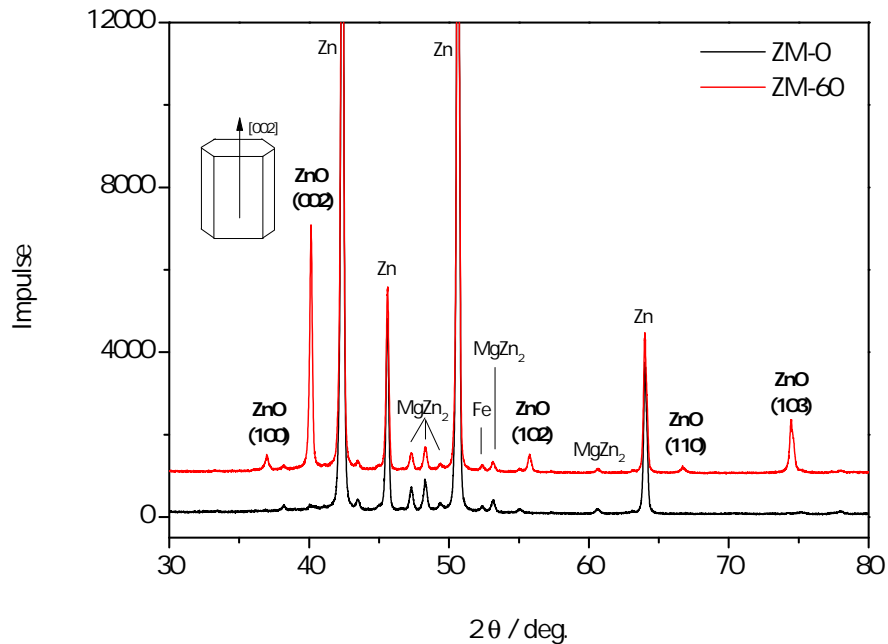


Abbildung 4.35: Röntgendiffraktogramm eines alkalisch gereinigten Zn-Al-Mg Substrats (ZM-0) und nach Beschichtung mit Nano-ZnO (Beschichtungszeit: 60 min, ZM-60).

4.2.4.2 Verteilung des Nano-ZnO auf der Oberfläche

Um eine Verteilung des nanoskaligen ZnO in Abhängigkeit der verschiedenen Phasen des Zn-Al-Mg Überzugs darzustellen, wurde ein raman-spektroskopischer Flächenscan durchgeführt. Dazu wurde ein Bereich auf der Oberfläche mit MgZn₂- und Zn-Phasen ausgewählt. Die MgZn₂-Phasen erscheinen im optischen Bild, das im Raman-Mikroskop aufgenommen wurde, dunkler als die Zn-Phasen. Da die Al-Phasen nur wenige Nanometer groß ausfallen (s. FE-REM Aufnahme in Abb. 4.24), können diese mithilfe des Raman-Mikroskops in diesem Fall nicht identifiziert werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

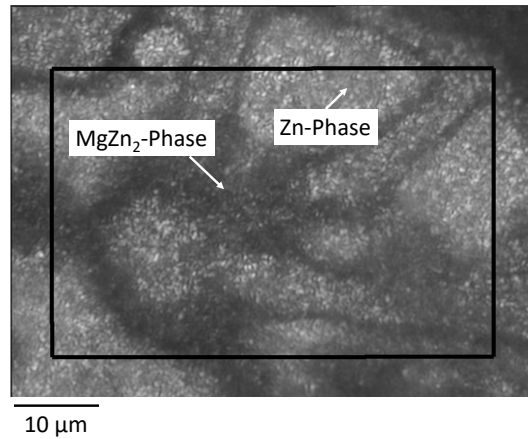


Abbildung 4.36: *Optisches Bild eines Zn-Al-Mg Feinblechs im Raman-Mikroskop. Die MgZn₂-Phasen erscheinen deutlich dunkler als die Zn-Phasen. Das Rechteck stellt den gewählten Bereich des Flächenscans (50 μm x 35 μm) dar.*

Der Flächenscan wurde in einem Bereich von 50 μm x 35 μm mit einer Auflösung von 3 Spektren / μm durchgeführt, wodurch ein Datensatz von 15750 Spektren erzeugt wurde. Für diesen Scan wurde, anders als bei der vorherigen Untersuchung, ein 100x Objektiv mit einer Numerischen Apertur (NA) von 0,9 verwendet, wodurch eine deutlich höher-aufgelöste (lokale) Untersuchung der Beschichtung ermöglicht wird.

Für die farbliche Darstellung und Visualisierung des Nano-ZnO in diesem Bereich wurde die Schwingungsbande bei 432 cm⁻¹ gewählt. Dies stellt die Bande mit der höchsten Intensität des Raman-Spektrums des Nano-ZnO dar (s. Abb. 4.34). Aus jedem Spektrum, das während des Flächenscans aufgenommen wurde, kann die Intensität der gewählten Schwingungsbande (gemessen in CCD cts.) bestimmt werden. Die Summe der CCD cts. gibt dabei die Gesamtintensität dieser Bande im Messbereich wieder. Dabei können auch einzelne Bereiche der Oberfläche ausgewählt und die entsprechende Summe der CCD cts. nur für diese Areale dargestellt werden. In der vorliegenden Untersuchung wurde die Gesamt-Intensität und Intensität auf Zn- und MgZn₂-Phasen bestimmt bzw. berechnet (s. Abb. 4.38).

4.2 Nanoskalige Zinkoxide als Umformhilfsmittel

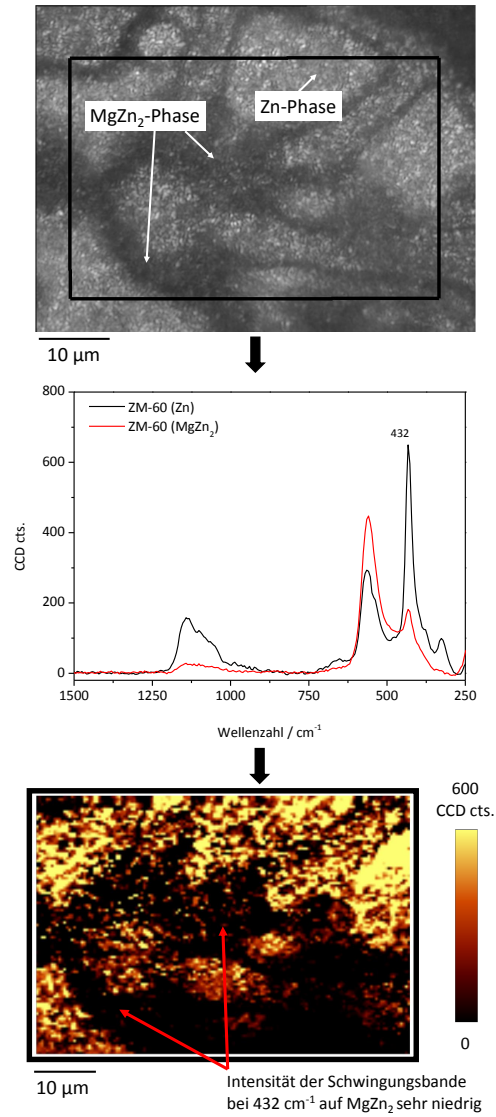


Abbildung 4.37: Raman-spektroskopischer Flächenscan eines Zn-Al-Mg Feinblechs nach Beschichtung mit einer nanoskaligen ZnO-Schicht ($t = 60 \text{ min}$). Zur Visualisierung des Nano-ZnO wurde die Schwingungsbande bei 432 cm^{-1} gewählt.

4 Ergebnisse und Diskussion

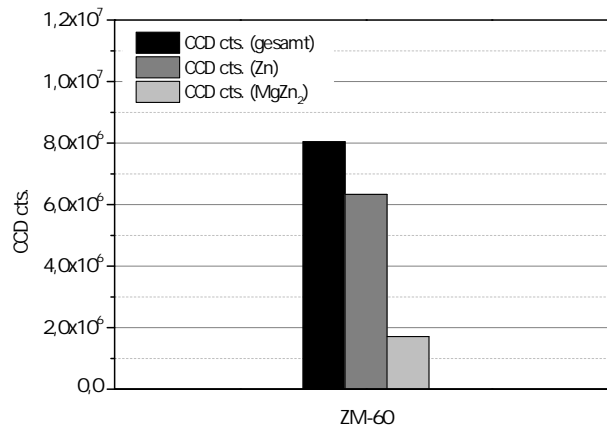


Abbildung 4.38: Summe der CCD cts. der Schwingungsbande bei 432 cm^{-1} des Nano-ZnO aus dem in Abb. 4.37 für den gesamten Messbereich und auf der Zn- bzw. MgZn_2 -Phase. Die Summe der CCD cts. auf der Zn- und MgZn_2 -Phase ergibt die Gesamt CCD cts. im Flächenscan.

Anhand des Flächenscans und der daraus resultierenden Intensitätsverteilung der gewählten Schwingungsbande ist zu erkennen, dass die Intensität der Bande auf den Zn-Phasen deutlich höher ausfällt als auf den MgZn_2 -Phasen. In den Raman-Spektren, die auf der MgZn_2 -Phase aufgenommen wurden, ist dabei eine breite Bande zwischen 300 bis 600 cm^{-1} mit einem Peakmaximum bei 564 cm^{-1} zu sehen. Dieser Peak kann der $A_1(\text{LO})$ Mode des ZnO zugeordnet werden. Je mehr Defekte im Kristallgitter des ZnO vorliegen, umso intensiver tritt diese Schwingungsbande im Raman-Spektrum auf [99, 101]. Die Intensität wird vor allem durch Sauerstoff-Fehlstellen im Zinkoxid beeinflusst. So ist diese Bande vor allem bei amorphen ZnO-Schichten zu beobachten, die z.B. infolge einer Korrosion von Zink bzw. Zinküberzügen gebildet werden [94, 95]. Die Schwingungsbande bei 432 cm^{-1} wurde dabei nicht mehr beobachtet.

Schlussendlich wird damit gezeigt, dass die nanoskalige ZnO-Beschichtung hauptsächlich auf den Zn-Phasen des Zn-Al-Mg Überzugs wiederzufinden ist. Auf den MgZn_2 -Phasen ist das Wachstum der ZnO Kristalle bedeutend geringer und es wird

4.2 Nanoskalige Zinkoxide als Umformhilfsmittel

lediglich eine amorphe ZnO Schicht ausgebildet. So ist davon auszugehen, dass das Wachstum der ZnO Kristalle durch das MgZn_2 und dem daraus resultierenden MgO, das auf der Oberfläche des Feinblechs gefunden wurde und damit einen Teil der Keimschicht darstellt (s. Tab. 4.7), gestört wird. So konnte von Commenda et al. gezeigt werden, dass MgO hauptsächlich auf den MgZn_2 -Phasen gebildet wird [107].

4.2.4.3 Morphologie der Beschichtung

Die Morphologie der Beschichtung wurde mittels FE-REM untersucht (s. Abb. 4.39). Hier zeigt sich eine ähnliche Morphologie der ZnO Kristalle, wie auch auf einem Zn-Al Überzug gefunden wurden. Nach 15 min Tauchzeit sind bereits sphärische Kristalle zu beobachten, die mit längerer Tauchzeit die typische hexagonale Struktur des ZnO ausbilden (s. ZM-60). Die Länge der Kristalle liegt nach 60 min bei ca. 900 - 1200 nm und entspricht in etwa der Länge, die auch auf den Zn-Al Proben wieder zu finden war. Anhand der Aufnahmen ist auch zu erkennen, dass nicht alle Kristalle orthogonal zur Oberfläche des Feinblechs aufwachsen. Diese wachsen z.T. schräg auf dem Substrat auf, was auf die Unebenheit bzw. Rauheit des Substrats zurückgeführt werden kann.

Von Probe ZM-60 wurde zusätzlich die Morphologie der Beschichtung an einer MgZn_2 -Phase untersucht. Hier sind lediglich vereinzelte ZnO-Kristalle zu beobachten (Kantenlänge ca. 200-300 nm) und bestätigen damit die Raman-mikroskopischen Untersuchungen, dass das Wachstum des Nano-ZnO auf diesen Phasen schwächer als auf den Zn-Phasen des Feinblechs ausfällt.

4 Ergebnisse und Diskussion

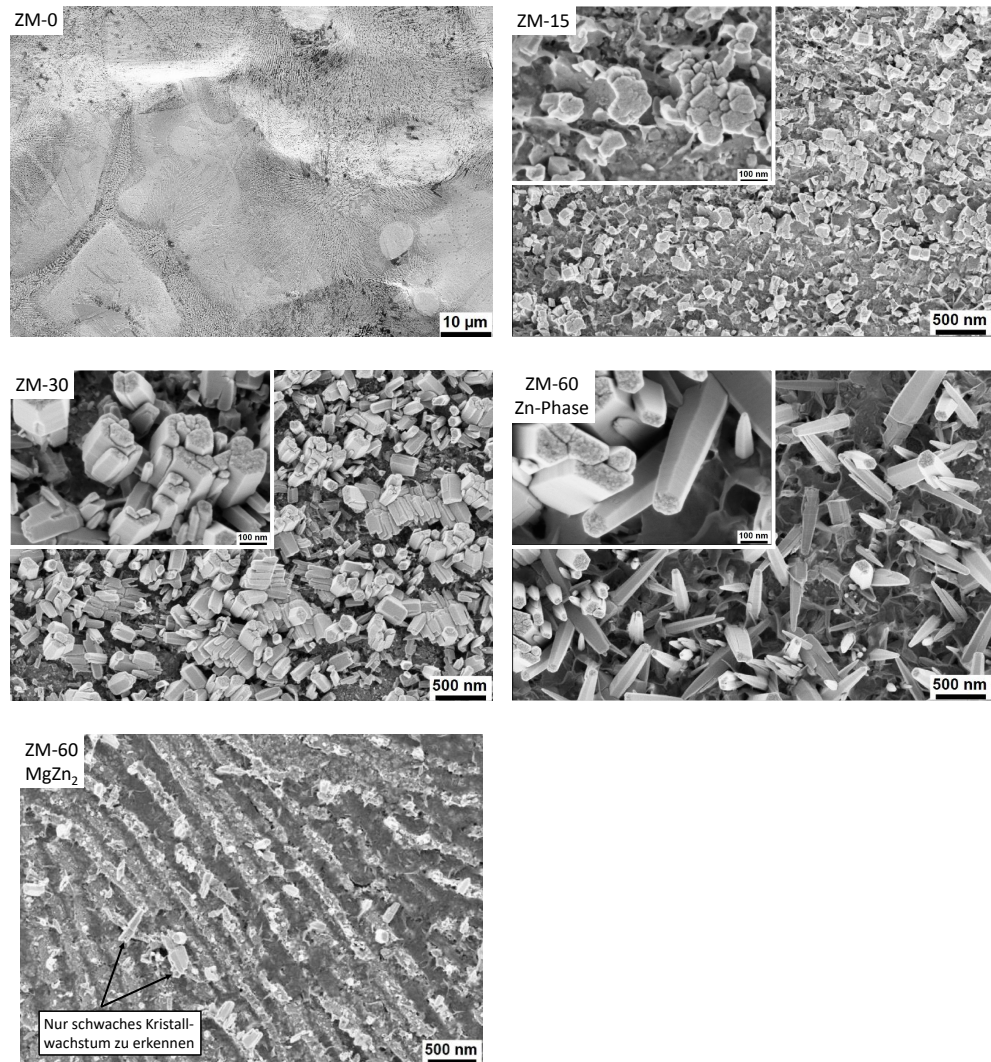


Abbildung 4.39: FE-REM Aufnahmen der nanoskaligen ZnO Beschichtung auf einem Zn-Al-Mg Feinblech nach einer Tauchzeit von 15, 30 und 60 min. Als Vergleich dient ein unbeschichtetes Zn-Al-Mg Feinblech (ZM-0).

4.2.4.4 Reibverhalten im Pin-on-Disk Tribometer

Die tribologischen Eigenschaften der ZnO-Beschichtung wurden unter den gleichen Parametern wie zuvor auf Zn-Al Überzügen bestimmt. Abb. 4.40 stellt dabei die Reibungskoeffizienten der hier untersuchten Proben dar.

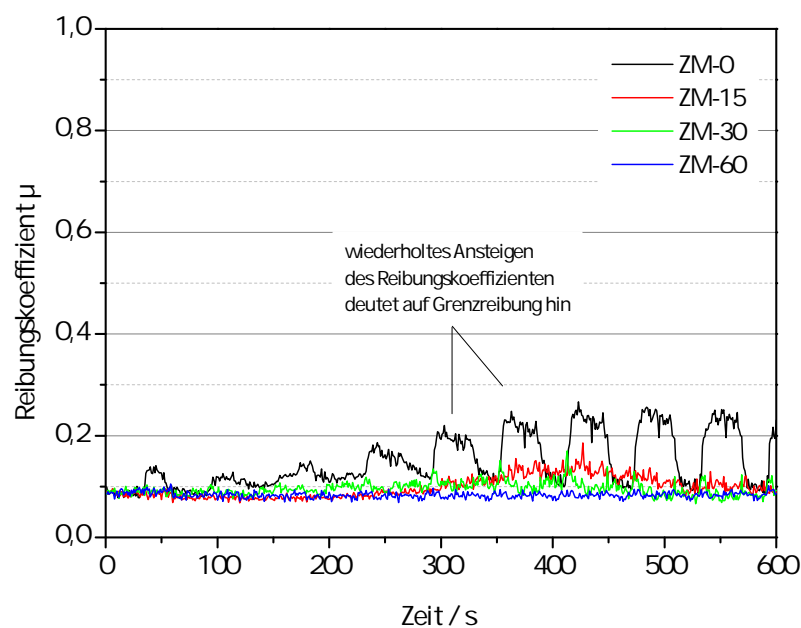


Abbildung 4.40: Zeitlicher Verlauf des Reibungskoeffizienten eines alkalisch gereinigten Zn-Al-Mg Substrats (ZM) im Vergleich mit ZnO-beschichteten Proben. Die Versuche wurden unter einer zusätzlichen Beölung mit PL3802 -39S durchgeführt.

Probe ZM-0 stellt die Referenzprobe dar. Hierbei handelt es sich um ein Zn-Al-Mg Feinblech ohne ZnO-Beschichtung. Die Probe wurde entölt und alkalisch gereinigt (s. Kap. 3.2.2). Probe ZM-15, ZM-30 und ZM-60 stellen ZnO-beschichtete Zn-Al-Mg Feinbleche nach Tauchzeiten von 15, 30 und 60 Minuten dar. Alle Proben wurden mit PL3802-39S beölt, um die resultierenden Reibwerte mit den Ergebnissen der

4 Ergebnisse und Diskussion

ZnO-beschichteten Zn-Al Feibleche vergleichen zu können. Hierzu wurden 10 μ L auf die Probe aufgebracht und gleichmäßig verteilt.

Bei der Referenzprobe ist zu Anfang des Versuchs ein Reibungskoeffizient von ca. 0,09 zu beobachten. Nach ca. 200 s ist ein wiederholt ansteigender Reibungskoeffizient auf zu beobachten. Dabei wird wiederholt ein Reibungskoeffizient von ca. 0,25 erreicht, der auf eine Austragung des Umformöls aus der Reibspur hindeutet. Hierdurch tritt ein direkter Kontakt der Kugel und der Probenoberfläche ein (Grenzreibung), wodurch ein entsprechend hoher Reibungskoeffizient auftritt.

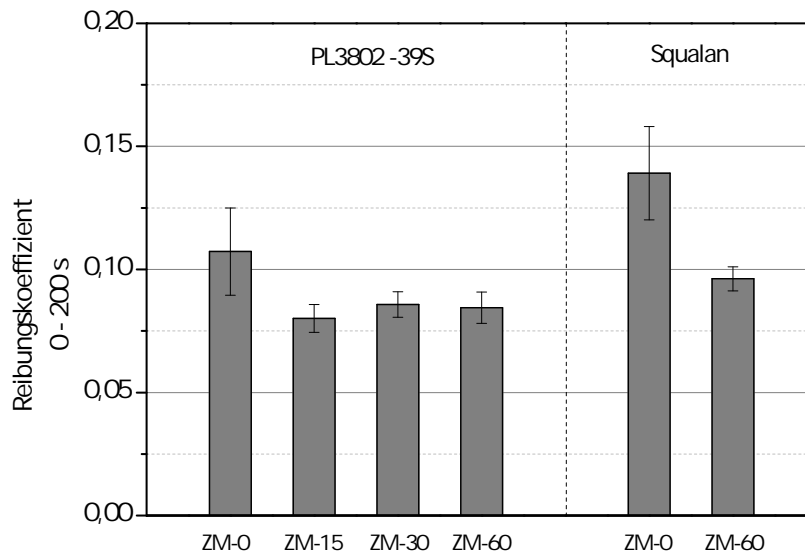


Abbildung 4.41: Durchschnittliche Reibungskoeffizienten der in diesem Kapitel untersuchten Proben im Bereich von 0-200 s.

Die ZnO-beschichteten Proben dagegen zeigen insgesamt niedrigere Reibungskoeffizienten über den gesamten Versuchsverlauf. Ein wiederholtes Ansteigen des Reibungskoeffizienten ist bei diesen Proben nicht zu beobachten. Bei Probe ZM-15

4.2 Nanoskalige Zinkoxide als Umformhilfsmittel

(ZnO-Beschichtung nach 15 min Tauchzeit) ist erst nach ca. 300 s ein Anstieg des Reibungskoeffizienten auf 0,1 zu sehen. Nach 30 (ZM-30) und 60 (ZM-60) Minuten Tauchzeit liegt der Reibwert während der gesamten Versuchsdauer bei 0,09. Im Vergleich zu den tribologischen Untersuchungen des Zn-Al Feinblechs (s. Abb. 4.28) zeigt sich, dass die Nano-ZnO Beschichtung auf einem Zn-Al-Mg Feinblech zu einer Reibungs- und Verschleißminderung führt. Während bei den Zn-Al überzogenen Feinblechen die Reibung zu Anfang der Versuch erhöht wird ($Z-0 = 0,15$; $Z-60 = 0,33$), kann hier eine Verminderung des Reibwertes festgestellt werden (s. Abb. 4.41).

Um einen Einfluss der Beölung (PL3802 -39S) auf die Reibungsminderung auszuschließen, wurden die PoD-Versuche unter einer Beölung mit Squalan anstatt des PL3802-39S durchgeführt. Unter Squalan zeigt sich dabei ein ähnlicher Verlauf der Reibungskoeffizienten. Hier konnte die Reibung von 0,14 auf 0,09 gesenkt werden. Ein Einfluss der im PL3802-39S enthaltenen Additive auf den Reibungskoeffizienten kann daher ausgeschlossen werden. Die prinzipiell geringeren Reibwerte der ZnO-beschichteten Proben ist daher auf die Beschichtung zurückzuführen.

4.2.4.5 Untersuchung der Tribofilmbildung

Um das Verhalten der ZnO-Kristalle während der PoD-Versuche zu bestimmen, wurden FE-REM Aufnahmen in der Reibspur von Probe ZM-60 nach 60 s und nach Beendigung des Tests (600 s) angefertigt (s. Abb. 4.42). Dazu wurden die Proben, die unter Squalan geprüft wurden, verwendet.

Nach 60 s im tribologischen Kontakt ist eine Verteilung der ZnO-Kristalle in der Reibspur zu erkennen. Auch hier ist die Zerstörung und Zerkleinerung einzelner Kristalle durch die Stahlkugel zu sehen. Ein ähnlicher Effekt konnte auch bei den ZnO-Schichten auf Zn-Al Feinblechen beobachtet werden (s. Abb. 4.30). Auf Zn-Al-Mg Feinblechen zeigt sich jedoch, dass die ZnO-Kristalle in den Metallüberzug gedrückt worden sind und somit über den gesamten Testverlauf in der Reibspur verblieben sind. Die ZnO-Kristalle sind dabei anhand ihrer charakteristischen hexagonalen Struktur im Überzug zu erkennen. Nach Beendigung des PoD-Versuchs sind nur noch wenige ZnO-Kristalle auf der Oberfläche des Feinblechs zu beobachten. Ein

4 Ergebnisse und Diskussion

Großteil der ZnO-Beschichtung wurde dabei in den Zn-Al-Mg Überzug eingebettet.

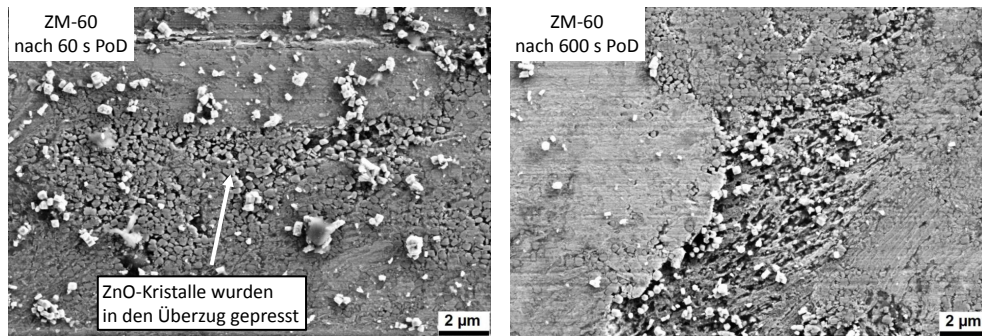


Abbildung 4.42: FE-REM Aufnahmen der Reibspur einer ZnO beschichteten Probe (ZM-60) nach 60 s und 600 s.

Zur Untersuchung des Tribofilms in der Reibspur wurden XPS Untersuchungen durchgeführt. In Tab. 4.9 sind die Bindungsenergien der Elemente Zn, Mg und Al in der Reibspur dargestellt.

Tabelle 4.9: Mittels XPS bestimmte Bindungsenergien ausgewählter Elemente in der Reibspur einer ZnO-beschichteten Probe (Tauchzeit: 60 min, ZM-60).

	Zn2p _{3/2}	Al2p	Mg2p
	[eV]		
ZM-60	1022,1	74,3	50,5

Die Bindungsenergie des Zn2p_{3/2} liegt bei 1022,1 eV. Dies deutet auf metallisches Zink und ZnO in der Reibspur hin. Das Al2p Signal wurde bei einer Bindungsenergie von 74,3 eV detektiert, die auf Al₂O₃ hinweisen. Magnesium konnte anhand des Mg2p-Signals bei 50,5 eV beobachtet werden. Dies deutet auf Magnesiumaluminat oder MgO in der Reibspur hin. Es konnten jedoch keine Unterschiede in der Reibspur einer unbeschichteten (ZM-0) und der beschichteten Probe (ZM-60) in den Bindungsenergien der genannten Elemente festgestellt werden. Jedoch ließen sich quantitative Unterschiede in der oberflächenchemischen Zusammensetzung der

4.2 Nanoskalige Zinkoxide als Umformhilfsmittel

Reibspuren bestimmen. Diese wurden aus den Detailspektren bestimmt und sind in Tab. 4.10 dargestellt.

Tabelle 4.10: Mittels XPS bestimmte oberflächenchemische Zusammensetzung in der Reibspur der Zn-Al-Mg Referenzprobe (ZM-0) und einer ZnO-beschichteten Probe (Tauchzeit: 60 min, ZM-60).

	Zn	Al	Mg	O	C
	[at.%]				
ZM-0	9	4	6	44	37
ZM-60	16	2	2	41	39

Sowohl in der Reibspur der Referenzprobe (ZM-0) als auch in der Reibspur der ZnO-beschichteten Probe wurden Zn, Al, Mg, O und Kohlenstoff detektiert. Der Gehalt an Kohlenstoff und Sauerstoff ist in beiden Reibspuren ähnlich. Wie zu erwarten, ist in der Reibspur von Probe ZM-60 deutlich mehr Zn zu beobachten (16 at.%) als auf der Referenzprobe (9 at.%). Dies zeigt den Verbleib des Nano-ZnO in der Reibspur über den gesamten Testverlauf.

4.2.4.6 Einfluss des Nano-ZnO auf den Verschleiß

Der Einfluss der Nano-ZnO Beschichtung auf den Verschleiß wurde anhand der Verschleißkalotte bestimmt. Die lichtmikroskopische Auswertung der Verschleißkalotte ist in Kap. 2.2.5 beschrieben.

Die Verschleißkalotte des unbeschichteten Feinblechs (ZM-0) weist einen Durchmesser von 353 μm auf (s. Abb. 4.43). Bei der ZnO beschichteten Probe dagegen liegt der Durchmesser bei 289 μm . Wie bereits aus den geringeren Reibwerten der Nano-ZnO beschichteten Proben (s. Abb. 4.41) zu erwarten war, senkt die Beschichtung auch den Verschleiß während der Untersuchung.

4 Ergebnisse und Diskussion

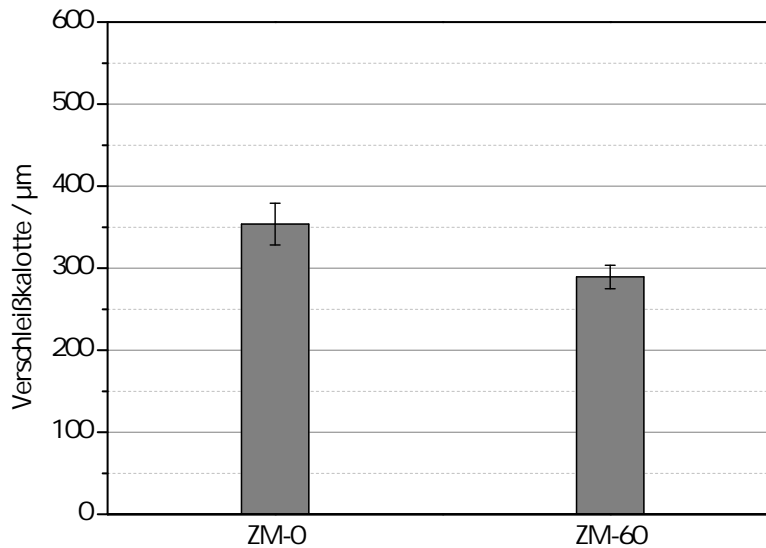


Abbildung 4.43: Durchmesser der Verschleißkalotte nach PoD Versuchen an einem Zn-Al-Mg Feinblech ohne (Z-0) und mit Nano-ZnO beschichtet (Tauchzeit: 60 min, ZM-60). Die PoD Versuche fanden unter einer zusätzlichen Beölung von Squalan statt.

4.2.4.7 Schlussfolgerung

Bei der Beschichtung des Zn-Al-Mg Feinblechs mit nanoskaligem Zinkoxid konnten ähnliche Beobachtungen hinsichtlich der Kristallstruktur und Morphologie, wie bereits zuvor auf Zn-Al Feinblech, gemacht werden. Dabei war auch hier die typische hexagonale Wurtzit-Struktur des ZnO zu beobachten. Die präferentielle Ausrichtung in 002-Richtung ist anhand röntgendiffraktometrischer Untersuchungen zu erkennen. Raman-spektroskopische Flächenscans zeigen jedoch, dass die ZnO Beschichtung vorwiegend auf den Zinkphasen des Überzugs wiederzufinden ist. Auf MgZn_2 -Phasen konnte kein ZnO beobachtet werden.

4.2 Nanoskalige Zinkoxide als Umformhilfsmittel

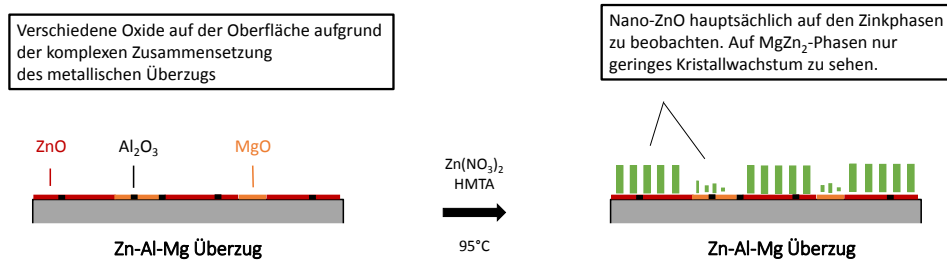


Abbildung 4.44: Schematische Darstellung der Beschichtung des Zn-Al-Mg überzogenen Feinblechs mit Nano-ZnO.

Über PoD-Versuche konnte gezeigt werden, dass die nanoskalige ZnO-Beschichtung zu einer Reibungsminderung auf dem Substrat führt. Bei unbeschichteten Substraten (ZM-0) konnte nach 100 s ein ansteigender Reibungskoeffizient von ca. 0,1 auf 0,2 beobachtet werden. Bei ZnO-beschichteten Proben ist über den gesamten Testverlauf ein Reibungskoeffizient von 0,09 beobachtet worden. Ebenso konnte ein geringerer Verschleiß festgestellt werden.

FE-REM Aufnahmen offenbaren, dass die ZnO Kristalle teilweise in den Zn-Al-Mg Überzug der Proben gepresst werden. Raman-spektroskopisch konnte jedoch keine signifikante Veränderung des ZnO festgestellt werden.

4.2.5 Zusammenfassung

Im vorliegenden Kapitel wurden die oberflächenchemischen und tribochemischen Eigenschaften einer Nano-ZnO Beschichtung auf Zn-Al und Zn-Al-Mg überzogenem Stahlfeinblech untersucht. Hierzu wurde ein wässriges Tauchverfahren verwendet um eine kristalline ZnO Beschichtung auf den Substraten zu erzeugen. Die Beschichtung erfolgte in einer Lösung bestehend aus Zinknitrat und Hexamethylentetramin bei einer Temperatur von 95°C (s. Kap. 3.2.2).

Raman-spektroskopische und Röntgendiffraktometrische Messungen zeigen, dass durch ein entsprechendes Tauchverfahren eine hochkristalline ZnO-Schicht auf Zn-

4 Ergebnisse und Diskussion

Al und Zn-Al-Mg Substraten hergestellt werden kann. Dabei bildet sich die typische hexagonale Struktur der Kristalle aus (Wurtzit-Struktur). Je länger die Tauchzeit bei diesem Verfahren gewählt wird, desto größer ist die Kantenlänge der ZnO Kristalle auf der Probenoberfläche. Auf Zn-Al Substraten konnte eine gleichmäßige und relativ homogene Bedeckung der Oberfläche mit Nano-ZnO beobachtet werden. Auf Zn-Al-Mg Substraten konnten mittels eines Raman-mikroskopischen Scans eine heterogene Belegung gezeigt werden. Dieser zeigt, dass die MgZn_2 -Phasen in Relation zur Zn-Phase nur geringfügig mit Nano-ZnO belegt sind. Vermutlich wird das Wachstum des ZnO durch das nativ vorkommende MgO auf diesen Phasen gestört.

Die Auswirkungen der ZnO-Kristalle auf das Reibverhalten des Zn-Al und Zn-Al-Mg Substrats wurden im PoD-Tribometer untersucht. Die Versuche erfolgten zunächst unter einer zusätzlichen Beölung mit einem konventionellen Umformöl (PL3802, Fuchs Europe GmbH). Auf Zn-Al Substraten wurde durch die Beschichtung mit ZnO insgesamt ein höherer Reibwert erhalten. Dieser Effekt ist besonders zu Anfang der Versuche (0 - 200 s) zu erkennen. Bei unbeschichteten Proben wurde ein Reibwert von ca. 0,15 beobachtet. Bei Nano-ZnO beschichteten Proben dagegen wurde ein Reibungskoeffizient von ca. 0,3 bestimmt. So werden die ZnO-Kristalle auf Zn-Al Substraten während der tribologischen Beanspruchung aus der Reibspur ausgetragen. Dabei ist u.a. eine Zerstörung der Beschichtung zu beobachten. Auch in der Kristallmorphologie veränderte Nano-ZnO Beschichtungen zeigen eine erhöhte Reibung in den PoD Versuchen. Ein Einfluss der Morphologie der Beschichtung auf die Reibung kann in dem vorliegenden Fall also ausgeschlossen werden. Daraus lässt sich schließen, dass die hohe Reibung durch die mechanisch-physikalischen Eigenschaften der Beschichtung (und nicht durch die morphologischen Eigenschaften) beeinflusst. Zu den mechanisch-physikalischen Charakteristika zählen z.B. die Härte und Elastizität der Kristalle. Versuche zur Bestimmung der Härte der Nano-ZnO Schicht in einem Nanoindenter wurden ebenfalls im Rahmen dieser Ausarbeitung unternommen. Aufgrund der Rauheit des Zn-Al Substrats ($R_a = 1,56$) konnten jedoch keine auswertbaren Daten erzeugt werden.

Auf Zn-Al-Mg Substraten dagegen wurden durch die Beschichtung mit ZnO geringere Reibwerte im Vergleich zur Referenz erhalten. Die Untersuchungen wurden

4.2 Nanoskalige Zinkoxide als Umformhilfsmittel

zusätzlich unter Squalan durchgeführt. Anhand von FE-REM Aufnahmen und XPS-Untersuchungen der Reibspur wurde ein Verbleib des ZnO in der Reibspur sichtbar. Die ZnO-Kristalle wurden dabei in den metallischen Überzug gedrückt bzw. unter Druck in die Oberfläche eingebettet.

5 Zusammenfassung und Fazit

Ziel der vorliegenden Ausarbeitung war die oberflächenchemische und tribochemische Untersuchung von neuartigen Umformhilfsmitteln für feuerverzinkte Stahloberflächen. Umformhilfsmittel stellen eine tribologische Beschichtung dar, die Reibung und Verschleiß während einer tribologischen Beanspruchung vermindern soll. So finden Umformhilfsmittel hauptsächlich Anwendung auf verzinkten Feiblechen, die im Karosseriebereich in der Automobilindustrie eingesetzt werden. Das verzinkte Feiblech durchläuft in der Automobilproduktion oftmals eine mehrstufige Kette von Umformvorgängen, in welchen das Stahlsubstrat mehrfach hintereinander einer tribologischen Belastung ausgesetzt wird. Eine Kontrolle der Reibung und des Verschleißes ist hier besonders wichtig, da hierdurch die Oberfläche des Feiblechs nachhaltig beschädigt werden kann.

Im ersten Teil der Arbeit lag der Fokus auf der Charakterisierung einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -basierten Beschichtung, die über eine wässrige Lösung in einem Chemcoater auf die Oberfläche eines Zn-Al Feiblechs aufgebracht wurde. Im zweiten Teil der Arbeit wurde eine nanoskalige ZnO-Beschichtung (Nano-ZnO) als Umformhilfsmittel eingesetzt und auf Zn-Al und Zn-Al-Mg Oberfläche untersucht. Zur Charakterisierung der Umformhilfsmittel wurden verschiedene oberflächenanalytische Methoden (konfokale Raman-Mikroskopie, XPS, XRD, FE-REM/EDX) eingesetzt. Die tribologische Charakterisierung fand in einem Pin-on-Disk Tribometer statt.

Sulfat-basierte tribologische Beschichtungen

Raman und XP-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass bei der Beschichtung des feuerverzinkten dressierten Feinblechs mit der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung eine Reaktion der wässrigen Lösung mit der Oberfläche eintritt. Hierbei wurde die Bildung von Ammoniumzinksulfat $((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ beobachtet. Dieses wird infolge einer Auflösung des ZnO bzw. Zn des metallischen Überzugs (pH Wert der Lösung: 5,4) und anschließender Trocknung des Nassfilms auf der Oberfläche des Feinblechs gebildet. Eine Reaktion der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung mit der nativen Al_2O_3 -Schicht auf der verzinkten Oberfläche wurde nicht beobachtet. FE-REM Aufnahmen der beschichteten Oberfläche zeigen, dass globuläre/sphärische Kristalle ausgebildet werden.

Anhand von Raman-spektroskopischen Flächenscans konnte gezeigt werden, dass die Bildung des Ammoniumzinksulfat hauptsächlich in den dressierten Bereichen der Oberfläche stattfindet. Die Intensität der Schwingungsbande bei 981 cm^{-1} ist in den dressierten Bereichen deutlich höher als auf den undressierten Bereichen. Die dressierten Bereiche liegen ca. $2\text{--}3 \mu\text{m}$ tiefer als undressierte Stellen, wodurch die Applikationslösung in die tiefer gelegenen Bereiche der Oberfläche hineinläuft und vorwiegend an diesen Stellen dem metallischen Überzug reagiert.

Die Untersuchungen im Pin-on-Disk Tribometer wurden unter trockenen und unter zusätzlicher Beölung der Proben durchgeführt. Als Modellsubstanz für eine zusätzliche Beölung der Proben wurde Squalan ($\text{C}_{30}\text{H}_{62}$) eingesetzt, welches auf die sulfat-beschichteten Proben zusätzlich aufgebracht wurde. Dabei zeigen die Reibwertverläufe, dass eine Beölung für die Reibungsminderung durch das Ammoniumzinksulfat unbedingt notwendig ist. Hier konnte ein Reibungskoeffizient von ca. 0,09 im Vergleich zur Referenz (unbeschichtet) von 0,5 beobachtet werden. Die Reibungsminderung ist dabei vom Schichtgewicht der Beschichtung abhängig. Je höher das Schichtgewicht der Sulfat-haltigen Beschichtung, desto geringer ist der Reibungskoeffizient und der Verschleiß während der Beanspruchung.

Raman-spektroskopische Untersuchungen des Tribofilms zeigten, dass dieser aus Ammoniumzinksulfat und Squalan besteht. Es fand dabei keine tribochemische Reaktion des Ammoniumzinksulfat mit dem Squalan oder der Oberfläche des Feinblechs

statt. Der Tribofilm konnte ebenfalls in der Verschleißkalotte der Kugel, die im Pin-on-Disk Test eingesetzt wurde, wiedergefunden werden. Die tribologische Wirkung basiert hier auf einer synergistischen Wirkung des Ammoniumzinksulfat mit dem Squalan. Dabei findet eine Vermischung des Ammoniumzinksulfat mit dem Squalan statt, wodurch ein fest/flüssiger Schmierfilm in der Reibspur erzeugt wird. Squalan dient hier als Trägerstoff für das Ammoniumzinksulfat. Infolge der tribologischen Beanspruchung wird das Ammoniumzinksulfat in der Reibspur verteilt und reduziert entsprechend die Reibung.

Nanoskalige Zinkoxide als tribologische Beschichtungen

Zn-Al und erstmals Zn-Al-Mg überzogene Feibleche konnten über eine wässrige Lösung bestehend aus Zinknitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) und Hexamethylentetramin ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, HMTA) mit nanoskaligem Zinkoxid (Nano-ZnO) beschichtet werden. Anhand von Raman-spektroskopischen und röntgendiffrakometrischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die ZnO Kristalle hauptsächlich in 002-Richtung aufgewachsen sind und damit die typische hexagonale Wurtzit-Struktur aufweisen. Während Zn-Al Feibleche gleichmäßig beschichtet werden, ist auf Zn-Al-Mg Feiblechen eine heterogene Belegung aufgrund der komplexeren Phasenzusammensetzung des Überzugs (Zn, MgZn_2 , Al) zu erkennen. Raman-spektroskopische Flächenscans und FE-REM Aufnahmen offenbaren, dass ZnO auf den MgZn_2 -Phasen bedeutend schlechter aufwächst. XPS Untersuchungen an den Substraten vor der Beschichtung mit Nano-ZnO haben gezeigt, dass sich die Oberfläche des Zn-Al-Mg Feiblechs aus ZnO, MgO und Al_2O_3 zusammensetzt. Das MgO ist dabei vorwiegend auf den MgZn_2 -Phasen zu finden. So ist davon auszugehen, dass die Synthese des Nano-ZnO auf diesen Phasen gestört wird.

PoD Versuche zeigen, dass die Nano-ZnO Schicht keine Reibungsminderung auf einem Zn-Al Feiblech erwirkt. Letztlich steigt der Reibwert Nano-ZnO beschichteter Feiblech besonders zu Anfang der Untersuchungen auf ca. 0,4 an. Unbeschichtete Proben zeigen dagegen einen Reibwert von ca. 0,2. In diesem Versuch konnte keine Bildung eines Tribofilms festgestellt werden. Die ZnO Kristalle wurden während der tribologischen Belastung zerstört und aus der Reibspur ausgetragen. Die Morpholo-

5 Zusammenfassung und Fazit

gie der Beschichtung ist für die Reibungsminderung in dem betrachteten Fall von keiner Bedeutung. Auch Beschichtungen dessen Kristalle eine größere Kantenlänge oder Durchmesser aufweisen, zeigen erhöhte Reibwerte auf einem Zn-Al Feinblech. Die Untersuchungen der Morphologie in Kombination mit den Reibwerten verdeutlichen, dass unter den gegebenen Bedingungen die mechanisch-physikalischen Eigenschaften (z.B. Härte, Plastizität) und nicht die morphologischen Eigenschaften der Beschichtung ihre tribologische Wirkung bestimmt.

Auf Zn-Al-Mg Feinblechen dagegen wurde eine Reibungs- und Verschleißminderung durch die Nano-ZnO Schicht beobachtet. Während unbeschichtetes Referenzmaterial zu Anfang der Versuche einen Reibungskoeffizienten von ca. 0,11 aufweist, ist bei ZnO beschichtetem Material ein Reibungskoeffizient von ca. 0,075 zu beobachten gewesen. FE-REM Aufnahmen zeigen, dass ZnO Kristalle während der tribologischen Beanspruchung in der Reibspur verteilt und in den metallischen Überzug gepresst werden.

Wertung und Ausblick

Grundlegend wurde mit den gezeigten Ergebnisse ein tieferes Verständnis für die untersuchten Umformhilfsmittel auf feuerverzinkten Oberflächen erlangt. Hierbei konnte auch verdeutlicht werden, dass das Umformhilfsmittel in jedem Fall in Kombination mit der Art des feuerverzinkten Feinblechs (Zn-Al / Zn-Al-Mg) betrachtet werden muss. Dies zeigt sich vor allem an der Nano-ZnO Beschichtung, die nur auf Zn-Al-Mg Oberflächen eine Reibungs- und Verschleißminderung bewirkt.

Sulfathaltige Salze eignen sich dabei besonders für eine Aufbringung in einem Bandbeschichtungsprozess. In weiterführenden internen Versuchen wurde die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -basierte Beschichtung bereits über eine konventionelle Bandbeschichtungsanlage im großtechnischen (Tonnen-) Maßstab appliziert. Auch hier konnte die Tauglichkeit dieser Vorbehandlungsmethode gezeigt und deren reibungs- und verschleißmindernde Wirkung in einem Streifenzugversuch dargestellt werden, welche letztlich auch in mehreren Patenten angemeldet wurde. Eine Untersuchung weiterer Sulfate (z.B. Eisensulfat) steht noch aus.

Eine Applikation nanoskaliger ZnO Schichten ist aufgrund zu langer Tauchzeiten (15, 30, 60 min) im großtechnischen Einsatz derzeit nicht umsetzbar. Andere Beschichtungsarten (z.B. Spritzen/Abquetschen) zur Beschichtung des Feinblechs mit einer ZnO Schicht befindet sich derzeit in der Erprobung. Da sich mithilfe nanoskaliger Zinkoxide auch weitere automobiltypische Folgeprozesse (z.B. Kleben) möglicherweise positiv beeinflussen lassen, stellt die Applikation einer ZnO Beschichtung eine vielversprechende Vorbehandlungsmethode für feuerverzinkte Oberflächen dar. Die ZnO Beschichtung zeigt jedoch nur auf einer Zn-Al-Mg Oberfläche eine reibungsmindernde Wirkung, weshalb weitere Untersuchungen speziell auf diesem Material erfolgen werden.

Anhand der vorliegenden Untersuchungsergebnisse zum tribologischen Verhalten der Beschichtungen kann der tribologische Wirkmechanismus der jeweiligen Beschichtung nicht vollends aufgeklärt werden. Die Beobachtungen zum Einfluss der Morphologie bei der Nano-ZnO Beschichtung weisen darauf hin, dass die tribologische Wirksamkeit dieser Beschichtung durch die mechanisch-physikalische Eigenschaften (z.B. Härte) bestimmt wird. Auch die morphologischen Veränderungen des Schmierfilms aus Ammoniumzinksulfat und Squalan zeigt keinen Einfluss auf den Reibwert, wodurch diese Annahme unterstützt wird. Härtemessungen, die einen ersten Hinweis auf die mechanischen Eigenschaften einer Beschichtung geben, konnten an den beschichteten Substraten aufgrund der Rauheit der Oberflächen ($R_a(Z) = 1,52 \mu\text{m}$ / $R_a(ZM) = 1,39 \mu\text{m}$) nicht durchgeführt werden. Schlussendlich müssten weitere tribologische Untersuchungen z.B. unter veränderten Bedingungen (geringere Normalkraft etc.) durchgeführt werden, um den tribologischen Wirkmechanismus weiter zu ergründen. Im Rahmen dieser Ausarbeitung konnten die Untersuchungsparameter im PoD-Tribometer jedoch nicht verändert werden.

Bei der Charakterisierung der Umformhilfsmittel hat sich besonders die analytische Untersuchung über die konfokale Raman-Mikroskopie bewährt. Dabei konnte grundlegend der Reaktionsmechanismus der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -haltigen Lösung mit der Oberfläche des Zn-Al Feinblechs und die Verteilung des gebildeten Ammoniumzinksulfat auf der Oberfläche bestimmt werden. Ebenso konnte die Beschichtung des Zn-Al-Mg Feinblechs mit Nano-ZnO verfolgt werden.

6 Literaturverzeichnis

- [1] SCHEY, J.A. ; DALTON, G.M.: Lubrication mechanisms in the forming of galvanized steel sheet. In: *Journal of Materials Processing Technology* 24 (1990), S. 365 – 374
- [2] NARAYANAN, T. S. N S.: Surface pretreatment by phosphate conversion coatings - a review. In: *Reviews of Advanced Material Science* 9 (2005), S. 130–177
- [3] BIAN, J. ; ZHU, Y. ; LIU, X. h. ; WANG, G. d.: Development of hot dip galvanized steel strip and its application in automobile industry. In: *Journal of Iron and Steel Research, International* 13 (2006), Nr. 3, S. 47–50
- [4] TOBIYAMA, Y. ; ABOTANI, K.: Hot-Dip Galvanized Steel Sheet with Excellent Surface Quality for Automotive Outer Panels. In: *JFE Technical Report* 4 (2004)
- [5] ROUET, N.: Galvanized steel sheet in an automotive sector as a barometer of Zinc market growth. In: *Metal Bulletin - 18th Zinc & its Markets Seminar* (2014)
- [6] JOHN, P. J. ; ZABINSKI, J.S.: Sulfate based coatings for use as high temperature lubricants. In: *Tribology Letters* 7 (1999), Nr. 1, S. 31–37
- [7] JOHN, P. J. ; PRASAD, S. V. ; VOEVODIN, A. A. ; ZABINSKI, J. S.: Calcium sulfate as a high temperature solid lubricant. In: *Wear* 219 (1998), Nr. 2, S. 155–161
- [8] MURATA, M. ; MATSUMURA, Y. ; NISHIZAWA, Y. ; KOYAMA, T.: Waterborne

6 Literaturverzeichnis

- lubricant for the cold plastic working on metals. In: *Patent Nr. US 6,194,357 B1* (2001)
- [9] KOZIMA, T. ; OGISU, S.: Lubricant and method for non-chip metal forming. In: *Patent Nr. US4168241 A* (1979)
- [10] GIORDANI, P. ; RIGAMONTI, M. ; SEIDEL, R. ; GALLI, R. ; MADONINI, L. D. ; CLODT, H.: Dry lubricant for zinc coated steel. In: *Patent Nr. WO 2015/197430 A1* (2015)
- [11] BATTEZ, A. H. ; GONZÁLEZ, R. ; RODRIGUEZ, J. L. V. ; RICO, J. E. F. ; FERNANDEZ, J. M. D. ; MACHADO, A. ; CHOU, R. ; RIBA, J.: CuO, ZrO₂ and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants. In: *Wear* 265 (2008), Nr. 3-4, S. 422–428
- [12] SONG, H. J. ; ZHANG, Z. Z. ; MEN, X. H. ; LUO, Z. Z.: A study of the tribological behavior of nano-ZnO-filled polyurethane composite coatings. In: *Wear* 269 (2010), Nr. 1-2, S. 79–85
- [13] ZHANG, J. ; ZHANG, J.: Surfactant inducing phase change of ZnO nanorods to low friction. In: *Tribology Letters* 49 (2013), Nr. 1, S. 77–83
- [14] CHAI, Z. ; LU, X. ; HE, D.: Atomic layer deposition of zinc oxide films: Effects of nanocrystalline characteristics on tribological performance. In: *Surface and Coatings Technology* 207 (2012), S. 361 – 366
- [15] BIRKERT, A. ; HAAGE, S. ; STRAUB, M.: *Umformtechnische Herstellung komplexer Karosserieteile*. Springer Berlin Heidelberg, 2013
- [16] MARDER, A. R.: The metallurgy of zinc-coated steel. In: *Progress in Materials Science* 45 (2000), Nr. 3, S. 191–271
- [17] THYSSENKRUPP STEEL EUROPE AG: Schmelztauchveredeltes Feinblech - Hot-dip coated sheet. In: <http://www.thyssenkrupp-stahl-service-center.com/en/hot-dip-coated-sheet.html?file=files/ThyssenKrupp/pdf/publikationen/SVF.pdf> (2009)
- [18] FINK, N. ; WILSON, B. ; GRUNDMEIER, G.: Formation of ultra-thin amorphous conversion films on zinc alloy coatings: Part 1. Composition and reactivity of native oxides on ZnAl (0.05%) coatings. In: *Electrochimica Acta* 51 (2006), Nr. 14, S. 2956–2963

- [19] FINK, N. ; WILSON, B. ; GRUNDMEIER, G.: Formation of ultra-thin amorphous conversion films on zinc alloy coatings - Part 2: Nucleation, growth and properties of inorganic-organic ultra-thin hybrid films. In: *Electrochimica Acta* 51 (2006), Nr. 15, S. 3066–3075
- [20] PUOMI, P. ; FAGERHOLM, H. M. ; ROSENHOLM, J. B. ; SIPILÄ, R.: Effect of skin pass rolling on the primer adhesion and corrosion resistance of hot-dip galvanized (HDG) steel. In: *Journal of Adhesion Science and Technology* 14 (2000), Nr. 4, S. 583–600
- [21] BENDICK, O. ; KELLER, M. ; MEURER, M. ; NABBefeld-ARNOLD, E. ; ZEIZINGER, S.: ZMg EcoProtect - neue Beschichtung für einen hochwertigen Korrosionsschutz. In: *thyssenkrupp Techforum* 1 (2008), S. 17–21
- [22] DUTTA, M. ; HALDER, A. K. ; SINGH, S. B.: Morphology and properties of hot dip Zn-Mg and Zn-Mg-Al alloy coatings on steel sheet. In: *Surface and Coatings Technology* 205 (2010), Nr. 7, S. 2578 – 2584
- [23] PROSEK, T. ; LARCHÉ, N. ; VLOT, M. ; GOODWIN, F. ; THIERRY, D.: Corrosion performance of Zn-Al-Mg coatings in open and confined zones in conditions simulating automotive applications. In: *Materials and Corrosion* 61 (2010), Nr. 5, S. 412–420
- [24] PROSEK, T. ; PERSSON, D. ; STOULIL, J. ; THIERRY, D.: Composition of corrosion products formed on Zn-Mg, Zn-Al and Zn-Al-Mg coatings in model atmospheric conditions. In: *Corrosion Science* 86 (2014), S. 231–238
- [25] HOSKING, N. C. ; STRÖM, M. A. ; SHIPWAY, P. H. ; RUDD, C. D.: Corrosion resistance of zinc-magnesium coated steel. In: *Corrosion Science* 49 (2007), Nr. 9, S. 3669–3695
- [26] ARNDT, M. ; DUCHOSLAV, J. ; ITANI, H. ; HESSER, G. ; RIENER, C. K. ; ANGELI, G. ; PREIS, K. ; STIFTER, D. ; HINGERL, K.: Nanoscale analysis of surface oxides on ZnMgAl hot-dip-coated steel sheets. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 403 (2012), Nr. 3, S. 651–661
- [27] CZICHOS, H. ; HABIG, K. H.: *Tribologie - Handbuch*. Springer Vieweg, 2015

6 Literaturverzeichnis

- [28] Fertigungsverfahren Zugdruckumformen - Teil 3: Tiefziehen; Einordnung, Unterteilung, Begriffe. In: *DIN 8584-3*
- [29] MANG, T. (Hrsg.) ; DRESEL, W. (Hrsg.): *Lubricants and Lubrication*. 2. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007
- [30] BIRKHOFFER, H. ; KÜMMERLE, T.: *Feststoffgeschmierte Wälzlager - Einsatz, Grundlagen und Auslegung*. Springer Berlin Heidelberg, 2012
- [31] SOMMER, K. ; HEINZ, R. ; SCHOEFER, J.: *Verschleißmetallischer Werkstoffe*. Vieweg+Teubner Verlag, 2010
- [32] CARLSSON, P.: Surface engineering in sheet metal forming. In: *Acta Universitatis Upsaliensis Uppsala - Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology* 7 (2005)
- [33] HOLMBERG, K. ; MATTHEWS, A.: *Coatings Tribology - Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*. Elsevier Science, 2009
- [34] BUCKLEY, D. H.: *Surface Effects in Adhesion, Friction, Wear and Lubrication*. Elsevier Scientific Publishing Company, 1981
- [35] YE, J. ; BURRIS, D. L. ; XIE, T.: A review of transfer films and their role in ultra-low-wear sliding of polymers. In: *Lubricants* 4 (2016), Nr. 4, S. 1 – 15
- [36] YE, J. ; KHARE, H. S. ; BURRIS, D. L.: Transfer film evolution and its role in promoting ultra-low wear of a PTFE nanocomposite. In: *Wear* 297 (2013), Nr. 1-2, S. 1095 – 1102
- [37] JALBRZYKOWSKI, M.: An investigation into the mechanisms of wear of zinc from the surface of zinc-coated car-body sheet during friction. In: *Wear* 303 (2013), Nr. 1–2, S. 519–523
- [38] FARIAS, M. ; SANTOS, C. ; PANOSSIAN, Z. ; SINATORA, A.: Friction behavior of lubricated zinc phosphate coatings. In: *Wear* 266 (2009), Nr. 7–8, S. 873–877
- [39] ILAIYAVEL, S. ; VENKATESAN, A.: Experimental investigation of wear characteristics on manganese phosphate coated AISI D2 steel. In: *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing* 13 (2012), Nr. 4, S. 581–586

- [40] BENSALAH, W. ; LOUKIL, N. ; WERY, M. De-Petris ; AYEDI, H. F.: Assessment of Automotive Coatings Used on Different Metallic Substrates. In: *International Journal of Corrosion* 2014 (2014), S. 12
- [41] Dieselmotoren - Bestimmung der Schmierfähigkeit unter Verwendung eines Schwingungsverschleiß-Prüfgerätes (HFRR) - Teil 1: Prüfverfahren. In: *DIN EN ISO 12156-1:2016*
- [42] DONOFRIO, J.: Zinc phosphating. In: *Metal Finishing* 108 (2010), Nr. 11–12, S. 40–56
- [43] RAUSCH, W.: *Die Phosphatierung von Metallen*. Leuze E. G., 2005
- [44] MURAKAMI, T. ; UMEDA, K. ; SASAKI, S. ; OUYANG, J.: High-temperature tribological properties of strontium sulfate films formed on zirconia-alumina, alumina and silicon nitride substrates. In: *Tribology International* 39 (2006), Nr. 12, S. 1576–1583
- [45] MURAKAMI, T. ; OUYANG, J. H. ; UMEDA, K. ; SASAKI, S.: High-temperature friction properties of BaSO₄ and SrSO₄ powder films formed on Al₂O₃ and stainless steel substrates. In: *Materials Science and Engineering: A* 432 (2006), Nr. 1–2, S. 52–58
- [46] NA, J. H. ; KITAMURA, M. ; ARITA, M. ; ARAKAWA, Y.: Hybrid p-n junction light-emitting diodes based on sputtered ZnO and organic semiconductors. In: *Applied Physics Letters* 95 (2009), Nr. 25, S. 253303
- [47] FANG, X. ; PENG, L. ; SHANG, X. ; ZHANG, Z.: Controlled synthesis of ZnO branched nanorod arrays by hierarchical solution growth and application in dye-sensitized solar cells. In: *Thin Solid Films* 519 (2011), Nr. 19, S. 6307–6312
- [48] QIU, J. ; GUO, M. ; FENG, Y. ; WANG, X.: Electrochemical deposition of branched hierarchical ZnO nanowire arrays and its photoelectrochemical properties. In: *Electrochimica Acta* 56 (2011), Nr. 16, S. 5776–5782
- [49] ZABINSKI, J. ; CORNEILLE, J. ; PRASAD, S. V. ; McDEVITT, N. T. ; BULTMAN, J. B.: Lubricious zinc oxide films-synthesis, characterization and tribological behaviour. In: *Journal of Materials Science* 30 (1997), Nr. 20, S. 5313–5314

6 Literaturverzeichnis

- [50] OZCAN, O.: *Synthesis, Characterisation and functionalisation of ZnO nanorods on metals*, Ruhr-Universität Bochum, Diss., 2011
- [51] OZCAN, O. ; KIELAR, C. ; POHL, K. ; GRUNDMEIER, G.: Semiconducting properties and surface chemistry of zinc oxide nanorod films on zinc. In: *Materials and Corrosion* 65 (2014), Nr. 4, S. 376–382
- [52] OZCAN, O. ; POHL, K. ; OZKAYA, B. ; GRUNDMEIER, G.: Molecular studies of adhesion and de-adhesion on ZnO nanorod film-covered metals. In: *Journal of Adhesion* 89 (2013), Nr. 2, S. 128–139
- [53] LEE, D. J. ; PARK, J. Y. ; YUN, Y. S. ; HONG, Y. S. ; MOON, J. H. ; LEE, B. T. ; KIM, S. S.: Comparative studies on the growth behaviour of ZnO nanorods by metalorganic chemical vapor deposition depending on the type of substrates. In: *Journal of Crystal Growth* 276 (2005), Nr. 3-4, S. 458–464
- [54] BARUAH, S. ; THANACHAYANONT, C. ; DUTTA, J.: Growth of ZnO nanowires on nonwoven polyethylene fibers. In: *Science and Technology of Advanced Materials* 9 (2008), Nr. 2
- [55] BARUAH, S. ; DUTTA, J.: pH-dependent growth of zinc oxide nanorods. In: *Journal of Crystal Growth* 311 (2009), Nr. 8, S. 2549–2554
- [56] PRASAD, S. V. ; ZABINSKI, J. S.: Tribological behavior of nanocrystalline zinc oxide films. In: *Wear* 203–204 (1997), S. 498–506
- [57] RAMAN, C. V.: A new radiation. In: *Indian Journal of Physics* 2 (1928), S. 387–398
- [58] RAMAN, C. V. ; KRISHNAN, K. S.: A new class of spectra due to secondary radiation - Part 1. In: *Indian Journal of Physics* 2 (1928), S. 399–419
- [59] LARKIN, P.J.: *Infrared and Raman Spectroscopy - Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier Science Publishing, 2011
- [60] DELHAYE, M. ; DHAMELIN COURT, P.: Raman microprobe and microscope with laser excitation. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 3 (1975), Nr. 1, S. 33–43
- [61] HAYEZ, V. ; GUILLAUME, J. ; HUBIN, A. ; TERRY, H.: Micro-Raman spectroscopy for the study of corrosion products on copper alloys: setting up of a reference

- database and studying works of art. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 35 (2004), Nr. 8-9, S. 732–738
- [62] LÜBBE, M. ; GIGLER, A. M. ; STARK, R. W. ; MORITZ, W.: Identification of iron oxide phases in thin films grown on Al₂O₃ (0001) by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. In: *Surface Science* 604 (2010), Nr. 7–8, S. 679–685
- [63] RAMSEY, J. D. ; MCCREERY, R. L.: In Situ Raman Microscopy of chromate effects on corrosion pits in aluminum alloy. In: *Journal of the Electrochemical Society* 146 (1999), Nr. 11, S. 4076–4081
- [64] MOULDER, J.F. ; CHASTAIN, J.: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992
- [65] SPIESS, L. ; TEICHERT, G. ; SCHWARZER, R. ; BEHNKEN, H. ; GENZEL, C.: *Moderne Röntgenbeugung - Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Vieweg+Teubner Verlag, 2009
- [66] IBACH, H. ; LÜTH, H.: *Festkörperphysik - Einführung in die Grundlagen*. Springer Berlin Heidelberg, 2009
- [67] SAARIMAA, V. ; KAUPPINEN, E. ; MARKKULA, A. ; JUHANOJA, J. ; SKRIFVAR, B. J. ; STEEN, P.: Microscale distribution of Ti-based conversion layer on hot dip galvanized steel. In: *Surface and Coatings Technology* 206 (2012), Nr. 19-20, S. 4173–4179
- [68] MACHERAUCH, E. ; ZOCH, H. W.: *Praktikum in Werkstoffkunde: 95 ausführliche Versuche aus wichtigen Gebieten der Werkstofftechnik*. Wiesbaden : Springer Fachmedien Wiesbaden, 2014
- [69] HAWKES, P. W. (Hrsg.) ; SPENCE, J. C. H. (Hrsg.): *Science of Microscopy*. Springer New York, 2007
- [70] <http://www.tf.uni-kiel.de/servicezentrum/neutral/praktika/anleitungen/b504.pdf>
- [71] Metallische und andere anorganische Schichten - Messung der flächenbezogenen Masse - Übersicht über gravimetrische und chemische Analyseverfahren,.

6 Literaturverzeichnis

In: *DIN EN ISO 10111*

- [72] YU, N. ; ZHAO, H. ; ZHANG, L. ; X. MA, D. H. ; DONG, B.: Synthesis of ZnO nanowires on aluminium flake by aqueous method. In: *Applied Physics A* 114 (2014), Nr. 4, S. 1209–1213
- [73] GADDAM, V. ; RAKESH, R. R. ; PARMAR, M. ; YADDANAPUDI, G. R. K. ; NAYAK, M. M. ; RAJANNA, K.: Morphology controlled synthesis of Al doped ZnO nanosheets on Al alloy substrate by low-temperature solution growth method. In: *RSC Advances* 5 (2015), Nr. 18, S. 13519–13524
- [74] VAYSSIERES, L.: Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions. In: *Advanced Materials* 15 (2003), Nr. 5, S. 464–466
- [75] LOBNIG, R. E. ; SICONOLFI, D. J. ; PSOTA-KELTY, L. ; GRUNDMEIER, G. ; FRANKENTHAL, R. P. ; STRATMANN, M. ; SINCLAIR, J. D.: Atmospheric Corrosion of zinc in the presence of ammonium sulfate particles. In: *Journal of The Electrochemical Society* 143 (1996), Nr. 5, S. 1539–1546
- [76] CACHET, C. ; GANNE, F. ; JOIRET, S. ; MAURIN, G. ; PETITJEAN, J. ; VIVIER, V. ; WIART, R.: EIS investigation of zinc dissolution in aerated sulphate medium. Part II: zinc coatings. In: *Electrochimica Acta* 47 (2002), Nr. 21, S. 3409–3422
- [77] TANAKA, H. ; TAKEUCHI, Y. ; ISHIKAWA, T. ; NAKAYAMA, T.: Influence of anions on the formation and structure of artificial zinc rusts. In: *Corrosion Science* 53 (2011), Nr. 8, S. 2502–2507
- [78] JR., S. F. ; BARRANCO, V.: XPS study of the surface chemistry of conventional hot-dip galvanised pure Zn, galvanneal and Zn-Al alloy coatings on steel. In: *Acta Materialia* 51 (2003), Nr. 18, S. 5413 – 5424
- [79] WAHLQVIST, M. ; SHCHUKAREV, A.: XPS spectra and electronic structure of Group {IA} sulfates. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 156–158 (2007), S. 310 – 314
- [80] EL-MAHDY, G. A.: Advanced Laboratory Study on the Atmospheric Corrosion of Zinc under Thin Electrolyte Layers. In: *Corrosion* 59 (2003), Nr. 6, S. 505–510

- [81] LOBNIG, R. E. ; SICONOLFI, D. J. ; MAISANO, J. ; GRUNDMEIER, G. ; STRECKEL, H. ; FRANKENTHAL, R. P. ; STRATMANN, M. ; SINCLAIR, J. D.: Atmospheric Corrosion of aluminum in the presence of ammonium sulfate particles. In: *Journal of The Electrochemical Society* 143 (1996), Nr. 4, S. 1175–1182
- [82] DUBOIS, F. ; MENDIBIDE, C. ; PAGNIER, T. ; PERRARD, F. ; DURET, C.: Raman mapping of corrosion products formed onto spring steels during salt spray experiments. A correlation between the scale composition and the corrosion resistance. In: *Corrosion Science* 50 (2008), Nr. 12, S. 3401 – 3409
- [83] HAZAN, E. ; SADIA, Y. ; GELBSTEIN, Y.: Characterization of AISI 4340 corrosion products using Raman spectroscopy. In: *Corrosion Science* 74 (2013), S. 414 – 418
- [84] FALGAYRAC, G. ; SOBANSKA, S. ; BRÉMARD, C.: Raman diagnostic of the reactivity between ZnSO_4 and CaCO_3 in humid air relevant to heterogenous zinc chemistry in atmosphere. In: *Atmospheric Environment* 85 (2014), S. 83–91
- [85] ZHANG, X. ; XIAO, K. ; DONG, C. ; WU, J. ; LI, X. ; HUANG, Y.: In situ Raman spectroscopy study of corrosion products on the surface of carbon steel in solution containing Cl^- and SO_4^{2-} . In: *Engineering Failure Analysis* 18 (2011), Nr. 8, S. 1981 – 1989
- [86] PYE, C. C. ; RUDOLPH, W. W.: An ab Initio and Raman Investigation of Sulfate Ion Hydration. In: *Journal of Physical Chemistry A* 105 (2001), Nr. 5, S. 905 – 912
- [87] VENKATESWARLU, P. ; BIST, H.D. ; JAIN, Y.S.: Laser excited Raman spectrum of Ammonium sulfate single crystal. In: *The Journal of Raman Spectroscopy* 3 (1975), Nr. 2-3, S. 143–151
- [88] BARASHKOV, M. V. ; KOMYAK, A. I. ; SHASHKOV, S. N.: Vibrational spectra and crystal lattice dynamics of hexahydrates of zinc potassium and ammonium sulfates. In: *Journal of Applied Spectroscopy* 67 (2000), Nr. 2, S. 216–225
- [89] ANANTHANARAYANAN, V.: Studies on the Vibrational Spectrum of the SO_4 -Ion in Crystalline $\text{M}_2'\text{M}''(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{K}$ or NH_4 and $\text{M}'' = \text{Mg, Zn, Ni, or Co}$):

6 Literaturverzeichnis

- Observations on the Symmetry of the Sulfate Ion in Crystals. In: *The Journal of Chemical Physics* 48 (1968), Nr. 2, S. 573–581
- [90] ANANTHANARAYANAN, V.: Raman spectra of crystalline double sulphates Part II. Ammonium double sulphates. In: *Zeitschrift für Physik* 166 (1962), Nr. 3, S. 318–327
- [91] MARGULIS, T. ; TEMPLETON, D.: Crystal structure and hydrogen bonding of magnesium ammonium sulfate hexahydrate. In: *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik und Kristallchemie* 117 (1962), S. 334–357
- [92] THE NATIONAL BUREAU OF STANDARDS: Standard X-ray Diffraction Powder Patterns. 25 (1984), Nr. 21, S. 20
- [93] RUDNICK, L.R.: *Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants: Chemistry and Technology*. CRC Press, 2005 (Chemical Industries)
- [94] BERNARD, M. C. ; GOFF, A. Hugot-Le ; MASSINON, D. ; PHILLIPS, N.: Underpaint corrosion of zinc-coated steel sheet studied by in situ Raman spectroscopy. In: *Corrosion Science* 35 (1993), Nr. 5–8, S. 1339–1349
- [95] GOFF, A. Hugot-Le ; JOIRET, S. ; SAÏDANI, B. ; WIART, R.: In-situ Raman spectroscopy applied to the study of the deposition and passivation of zinc in alkaline electrolytes. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 263 (1989), Nr. 1, S. 127–135
- [96] XU, S. ; WANG, Z. L.: One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties. In: *Nano Research* 4 (2011), Nr. 11, S. 1013–1098
- [97] SONG, J. ; LIM, S.: Effect of seed layer on growth of ZnO nanorods. In: *The Journal of Physical Chemistry* 111 (2006), Nr. 2, S. 596–600
- [98] JI, L. W. ; PENG, S. M. ; WU, J. S. ; SHIH, W. S. ; WU, C. Z. ; T. TANG i: Effect of seed layer on the growth of well-aligned ZnO nanowires. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70 (2009), Nr. 10, S. 1359–1362
- [99] ŠĆEPANOVIĆ, M. ; GRUJIĆ-BROJČIN, M. ; VOJISAVLJEVIĆ, K. ; BERNIK, S. ; SREĆKOVIĆ, T.: Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders. In: *Journal*

of Raman Spectroscopy 41 (2010), Nr. 9, S. 914–921

- [100] ROMČEVIĆ, N. ; KOSTIĆ, R. ; HADŽIĆ, B. ; ROMČEVIĆ, M. ; KURLISZYN-KUDELSKA, I. ; DOBROWOLSKI, W.D. ; NARKIEWICZ, U. ; SIBERA, D.: Raman scattering from ZnO incorporating Fe nanoparticles: Vibrational modes and low-frequency acoustic modes. In: *Journal of Alloys and Compounds* 507 (2010), Nr. 2, S. 386 – 390
- [101] CHEN, Z. Q. ; KAWASUSO, A. ; XU, Y. ; NARAMOTO, H.: Microvoid formation in hydrogen-implanted ZnO probed by a slow positron beam. In: *Physical Review B* 71 (2005), Nr. 11, S. 115213–1 – 115213–8
- [102] R. Y. SATO-BERRÙ, A. Vázquez-Olmos ; FERNÁNDEZ-OSORIO, A. L. ; SOTRES-MARTÍNEZ, S.: Micro-Raman investigation of transition-metal-doped ZnO nanoparticles. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 38 (2007), Nr. 9, S. 1073–1076
- [103] TAK, Y. ; ; YONG, K.: Controlled Growth of Well-Aligned ZnO Nanorod Array Using a Novel Solution Method. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), Nr. 41, S. 19263–19269
- [104] YU, H. ; ZHANG, Z. ; HAN, M. ; HAO, X. ; ZHU, F.: A General Low-Temperature Route for Large-Scale Fabrication of Highly Oriented ZnO Nanorod/Nanotube Arrays. In: *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005), Nr. 8, S. 2378–2379
- [105] SUGUNAN, A. ; WARAD, H. C. ; BOMAN, M. ; DUTTA, J.: Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: Role of hexamine. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 39 (2006), Nr. 1, S. 49–56
- [106] DAVEY, W.: Extreme Pressure Lubricants - Phosphorus Compounds as Additives. In: *Industrial and Engineering Chemistry* 42 (1950), Nr. 9, S. 1841 – 1847
- [107] COMMENDA, C. ; PÜHRINGER, J.: Microstructural characterization and quantification of Zn-Al-Mg surface coatings. In: *Materials Characterization* 61 (2010), Nr. 10, S. 943–951

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Oberfläche eines Zn-Al überzogenen feuerverzinkten dressierten Feinblechs und schematische Darstellung des Schichtaufbaus. . .	6
Abb. 2.2	Darstellung der kontinuierlichen Verzinkung in einer Feuerbeschichtungsanlage (FBA). Das Stahlband wird durch Überführung in eine Schmelze mit dem Zinküberzug beschichtet (nach [16]). .	7
Abb. 2.3	Oberfläche eines Zn-Al-Mg überzogenen feuerverzinkten dressierten Feinblechs und schematische Darstellung des Schichtaufbaus.	9
Abb. 2.4	Darstellung der relevanten Parameter eines tribologischen Systems	11
Abb. 2.5	Schematische Darstellung eines Tiefziehprozesses an einem Blechabschnitt - (1) Stempel, (2) Niederhalter, (3) Gesenk und (4) Werkstück [29].	12
Abb. 2.6	Darstellung der Reibkraft (F_R), welche der Bewegungsrichtung (F) eines gleitenden Körpers entgegenwirkt.	13
Abb. 2.7	Beispielhafte Darstellung einer Stribeck-Kurve. Diese stellt den Reibungskoeffizienten μ in Abhängigkeit von der Relativgeschwindigkeit (ν) der Reibungspartner unter konstanter Normalkraft dar. Anhand dieser Kurve können verschiedene Reibungszustände definiert werden.	15
Abb. 2.8	Schematische Darstellung verschiedener Reibungsmechanismen (nach [27] und [30]).	16
Abb. 2.9	Bildung von Verschleißpartikeln und eines Transferfilms zwischen sich in Bewegung befindlichen Oberflächen bei tribologischer Beanspruchung (nach [33]).	18
Abb. 2.10	Darstellung des Versuchsaufbaus in einem Pin-on-Disk Tribometer.	21

Abb. 2.11	Bestimmung der Verschleißkalotte zur Untersuchung des Verschleißverhaltens der Beschichtung im Pin-on-Disk Tribometer.	22
Abb. 2.12	FE-REM Aufnahme der Oberfläche eines elektrolytisch verzinkten Feinblechs nach der Phosphatierung.	24
Abb. 2.13	Schematische Darstellung des Rayleigh-, Anti-Stokes-Raman und Stokes-Raman-Effektes. Bei Auftreten eines Stokes- und Anti-Stokes-Effektes werden Photonen mit einer veränderten Wellenlänge emittiert.	30
Abb. 2.14	Schematische Darstellung eines konfokal arbeitenden Objektivs. Das außerhalb der Fokusebene gestreute Licht (gestrichelte Linie) gelangt nicht zum Detektor.	32
Abb. 2.15	Schematische Darstellung der Beugung von Röntgenstrahlung an einer Netzebenenschar nach Bragg [66].	35
Abb. 2.16	Darstellung der oberflächennahen Effekte bei Auftreffen eines geführten Elektronenstrahls (PE) auf eine Oberfläche im Rasterelektronenmikroskop. Sekundär- und Rückstreuelektronen (SE/RE) werden zum Detektor geleitet und dienen zur Abbildung der Probenoberfläche [68].	38
Abb. 3.1	FE-REM Aufnahmen des verwendeten Zn-Al und Zn-Al-Mg überzogenen Feinblechs (oben) und entsprechende Querschliffe (unten).	42
Abb. 3.2	Schematische Darstellung der Beschichtung eines Zn-Al Feinblechs mit einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung im Chemcoater.	44
Abb. 3.3	Schematische Darstellung der Probenpräparation zur Beschichtung des feuerverzinkten Feinblechs (Probe) mit ZnO. Die Beschichtung des ZnO findet in einem geschlossenen Gefäß statt, um ein Verdampfen des Wassers zu verhindern.	46
Abb. 4.1	XP-Detailspektren auf einem feuerverzinkten Feinblech nach der Beschichtung mit einer wässrigen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung ($c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,7 \text{ mol/L}$). Die ermittelten Bindungsenergien aus den Detailspektren sind in in Tab. 4.1 aufgelistet. Das Schichtgewicht der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Beschichtung betrug 26 mg S/m^2	54

Abbildungsverzeichnis

Abb. 4.2	XP-Detailspektrum des S2p-Signals aus $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und eines feuerverzinkten Feinblechs nach Beschichtung mit einer wässrigen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung - $c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,7 \text{ mol/L}$	56
Abb. 4.3	Raman-Spektrum eines AS-beschichteten verzinkten Substrats (Z + AS) im Vergleich mit den Reinsubstanzen AZS und AS. Die Spektren wurden auf die höchste Schwingungsbande im jeweiligen Spektrum normiert, daher wird auf die Angabe einer Skalierung auf der Ordinate verzichtet.	58
Abb. 4.4	Röntgendiffraktogramm eines unbeschichteten und AS-beschichteten Substrats (Schichtgewicht: 50 mg S/m^2). Zuordnung der Reflexe: Zn (γ), Fe (β), K-Beta Strahlung des Cobalts (η), $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*).	61
Abb. 4.5	Schematische Darstellung der Reaktion zwischen der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung und dem verzinkten Feinblech während der Beschichtung im Chemcoater.	62
Abb. 4.6	Mittels konfokaler Mikroskopie erstellte topografische Darstellung des verwendeten Zn-Al Überzugs (ca. $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ - oben). Separat ist noch einmal die Topografie in einem dressierten Bereich (ca. $80 \mu\text{m} \times 90 \mu\text{m}$ - unten) dargestellt.	63
Abb. 4.7	Raman-mikroskopische Flächenscans zur Darstellung der Verteilung des gebildeten Ammoniumzinksulfat anhand der symmetrischen Streckschwingung - $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$. - bei Schichtgewichten von 36, 26, 16 und 10 mg S/m^2	65
Abb. 4.8	CCD cts. der Schwingungsbande bei 981 cm^{-1} aus den in Abb. 4.7 dargestellten Flächenscans. Die Tal und Plateau-Bereiche innerhalb des Flächenscans sind nochmals separat ausgewählt worden und es wurden die CCD cts. der genannten Schwingungsbande nur für diese Bereiche bestimmt. Die Summe der CCD cts. für Tal- und Plateaubereiche ergibt die Gesamtanzahl CCD cts. im Flächenscan.	66

Abb. 4.9	FE-REM Aufnahmen der Ammoniumsulfat-Beschichtung auf verzinktem Feinblech (Schichtgewicht: 26 mg S/m ²). Die mittels EDX durchgeführten elementspezifische Quantifizierung wird in Tab. 4.3 wiedergegeben.	68
Abb. 4.10	Zeitlicher Verlauf des Reibungskoeffizienten einer alkalisch gereinigten Probe (Z) im Vergleich mit einer AS-beschichteten Probe (36 mg S/m ² - ZA36).	71
Abb. 4.11	FE-REM Aufnahmen der Reibspuren der Proben Z und ZA36 nach Beendigung des PoD-Tests ohne zusätzliche Beölung.	72
Abb. 4.12	Zeitlicher Verlauf des Reibungskoeffizienten AS-beschichteter Proben mit einem Schichtgewicht zwischen 10-40 mg S/m ² mit zusätzlicher Beölung. Die Probenbezeichnung ist Tab. 4.4 zu entnehmen.	74
Abb. 4.13	Übersicht über die Laufzeiten und Reibungskoeffizienten (über die gesamte Laufzeit) der Sulfat-beschichteten Proben im Pin-on-Disk Tribometer.	76
Abb. 4.14	Raman-Spektrum aus der Reibspur (ZSA26) nach 10 Umdrehungen im PoD-Test.	77
Abb. 4.15	S2p Signal aus der Reibspur von Probe ZSA26 nach Beendigung des PoD Versuchs.	79
Abb. 4.16	FE-REM Aufnahmen der Sulfat-Beschichtung im Ausgangszustand und nach 1, 5 und 10 Umdrehungen im Pin-on-Disk Test.	80
Abb. 4.17	FE-REM Aufnahmen mit EDX-Messpunkten der Sulfat-Beschichtung nach 10 Umdrehungen. Ergebnisse der EDX-Messungen sind in Tab. 4.6 dargestellt.	81
Abb. 4.18	Durchmesser der Verschleißkalotte auf der verwendeten Stahlkugel.	82
Abb. 4.19	Verschleißkalotten auf der Stahlkugel nach PoD-Versuchen an einer unbeschichteten (Z), mit Squalan (ZS) und Squalan und AZS beschichteten Probe (ZSA36).	83
Abb. 4.20	Raman-Spektrum innerhalb der Verschleißkalotte nach 10 Umdrehungen an Probe ZSA36	84

Abbildungsverzeichnis

Abb. 4.21	Bildung eines Transferfilms auf der Oberfläche der Stahlkugel. Dieser führt zu einer neuen Werkstoffpaarung, wodurch im vorliegenden Fall die Reibung vermindert wird.	85
Abb. 4.22	Erzeugung einer Nano-ZnO Schicht als Umformhilfsmittel für eine feuerverzinkte Stahloberfläche. Im vorliegenden Kapitel wurde Zn-Al und Zn-Al-Mg überzogenes Feinblech verwendet.	89
Abb. 4.23	XP-Detailspektren auf einem Zn-Al und Zn-Al-Mg überzogenem Feinblech nach Entölung in n-Hexan und Ethanol und anschließender Reinigung in Ridoline C72 (30 g/L, 55 °C, 30 s). Die ermittelten Bindungsenergien sind in Tab. 4.7 dargestellt.	91
Abb. 4.24	FE-REM Aufnahmen der Oberfläche eines Zn-Al und Zn-Al-Mg Feinblechs nach der alkalischen Reinigung.	92
Abb. 4.25	Raman-Spektren der nanoskaligen ZnO-Beschichtung auf einem Zn-Al Feinblech nach Tauchzeiten von 15, 30 und 60 min. Die Positionen der Schwingungsbanden sind in Tab. 4.8 dargestellt.	94
Abb. 4.26	Röntgendiffraktogramm eines alkalisch gereinigten Zn-Al Substrats (Z-0) und nach Tauchbeschichtung mit ZnO (Beschichtungszeit: 60 min, Z-60).	96
Abb. 4.27	FE-REM Aufnahmen der nanoskaligen ZnO Beschichtung auf einem Zn-Al Feinblech nach Tauchzeiten von 15, 30 und 60 min (Z-15, Z-30, Z-60). Als Vergleich dient ein unbeschichtetes Zn-Al Feinblech (Z-0).	97
Abb. 4.28	Zeitlicher Verlauf des Reibungskoeffizienten eines alkalisch gereinigten Zn-Al Substrats (Z) im Vergleich mit Nano-ZnO beschichteten Proben. Die Versuche wurden unter einer zusätzlichen Beölung mit PL3802 -39S durchgeführt.	99
Abb. 4.29	Durchschnittliche Reibungskoeffizienten der in diesem Kapitel untersuchten Proben im Bereich von 0-200 s.	101
Abb. 4.30	FE-REM Aufnahmen der Reibspur einer ZnO beschichteten Probe (Z-60) nach 60 s und 300 s.	102

Abb. 4.31	FE-REM Aufnahmen von Zn-Al Feiblechen nach Beschichtung Nano-ZnO in (a) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{HMTA}$ (1:1), (b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{HMTA}$ (1:0,1) und (c) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{HMTA}/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	104
Abb. 4.32	Durchschnittliche Reibungskoeffizienten (0-200 s) im PoD-Test der Nano-ZnO Schichten in Abhängigkeit der Kantenlänge der Kristalle.	105
Abb. 4.33	Schematische Darstellung der Beschichtung des Zn-Al überzogenen Feiblechs mit Nano-ZnO.	106
Abb. 4.34	Raman-Spektren des Nano-ZnO auf der Zinkphase eines Zn-Al-Mg Überzugs nach Tauchzeiten von 15, 30 und 60 min.	108
Abb. 4.35	Röntgendiffraktogramm eines alkalisch gereinigten Zn-Al-Mg Substrats (ZM-0) und nach Beschichtung mit Nano-ZnO (Beschichtungszeit: 60 min, ZM-60).	109
Abb. 4.36	Optisches Bild eines Zn-Al-Mg Feiblechs im Raman-Mikroskop. Die MgZn_2 -Phasen erscheinen deutlich dunkler als die Zn-Phasen. Das Rechteck stellt den gewählten Bereich des Flächenscans ($50 \mu\text{m} \times 35 \mu\text{m}$) dar.	110
Abb. 4.37	Raman-spektroskopischer Flächenscan eines Zn-Al-Mg Feiblechs nach Beschichtung mit einer nanoskaligen ZnO-Schicht ($t = 60 \text{ min}$). Zur Visualisierung des Nano-ZnO wurde die Schwingungsbande bei 432 cm^{-1} gewählt.	111
Abb. 4.38	Summe der CCD cts. der Schwingungsbande bei 432 cm^{-1} des Nano-ZnO aus dem in Abb. 4.37 für den gesamten Messbereich und auf der Zn- bzw. MgZn_2 -Phase. Die Summe der CCD cts. auf der Zn- und MgZn_2 -Phase ergibt die Gesamt CCD cts. im Flächenscan. . .	112
Abb. 4.39	FE-REM Aufnahmen der nanoskaligen ZnO Beschichtung auf einem Zn-Al-Mg Feiblech nach einer Tauchzeit von 15, 30 und 60 min. Als Vergleich dient ein unbeschichtetes Zn-Al-Mg Feiblech (ZM-0).	114
Abb. 4.40	Zeitlicher Verlauf des Reibungskoeffizienten eines alkalisch gereinigten Zn-Al-Mg Substrats (ZM) im Vergleich mit ZnO-beschichteten Proben. Die Versuche wurden unter einer zusätzlichen Beölung mit PL3802 -39S durchgeführt.	115

Abbildungsverzeichnis

Abb. 4.41	Durchschnittliche Reibungskoeffizienten der in diesem Kapitel untersuchten Proben im Bereich von 0-200 s.	116
Abb. 4.42	FE-REM Aufnahmen der Reibspur einer ZnO beschichteten Probe (ZM-60) nach 60 s und 600 s.	118
Abb. 4.43	Durchmesser der Verschleißkalotte nach PoD Versuchen an einem Zn-Al-Mg Feinblech ohne (Z-0) und mit Nano-ZnO beschichtet (Tauchzeit: 60 min, ZM-60). Die PoD Versuche fanden unter einer zusätzlichen Beölung von Squalan statt.	120
Abb. 4.44	Schematische Darstellung der Beschichtung des Zn-Al-Mg überzogenen Feinblechs mit Nano-ZnO.	121

Tabellenverzeichnis

Tab. 3.1	Zusammensetzung der metallischen Überzüge der in dieser Ausarbeitung verwendeten feuerverzinkten Feibleche. Die chemische Zusammensetzung wurde mittels GDOES bestimmt. Die Rauheit wurde mithilfe eines Konfokalmikroskops ermittelt.	41
Tab. 3.2	Prozessschritte zur Reinigung und Substratpräparation des feuerverzinkten Materials vor Beschichtung mit der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung.	43
Tab. 3.3	Auflistung verwendeter Chemikalien	47
Tab. 3.4	Gewählte Untersuchungsparameter im Pin-on-Disk Tribometer. .	49
Tab. 4.1	Mittels XPS bestimmte Bindungsenergien ausgewählter Elemente auf einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -beschichteten Probe (Schichtgewicht: 26 mg S/m^2).	55
Tab. 4.2	Zuordnung der Schwingungsbanden aus Abb. 4.3 und Vergleich mit Literaturdaten.	59
Tab. 4.3	Mittels EDX bestimmte quantitative Elementzusammensetzung der Oberfläche aus Abb. 4.9. Die Messung erfolgte bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV.	69
Tab. 4.4	Übersicht der in diesem Kapitel behandelten Proben und verwendete Abkürzungen. Das angegebene Schichtgewicht (in mg S/m^2) bezieht sich auf die Sulfat-Beschichtung.	70
Tab. 4.5	Oberflächenchemische Zusammensetzung in der Reibspur von Probe ZSA26 nach 10 Umdrehungen im PoD Tribometer.	78
Tab. 4.6	Mittels EDX quantifizierte Elementzusammensetzung des Tribofilms in der Reibspur aus Abb. 4.17.	81
Tab. 4.7	Mittels XPS bestimmte Bindungsenergien ausgewählter Elemente	90

Tabellenverzeichnis

Tab. 4.8	Zuordnung der Schwingungsbanden aus Abb. 4.25 und Verweis auf Literaturdaten.	95
Tab. 4.9	Mittels XPS bestimmte Bindungsenergien ausgewählter Elemente in der Reibspur einer ZnO-beschichteten Probe (Tauchzeit: 60 min, ZM-60).	118
Tab. 4.10	Mittels XPS bestimmte oberflächenchemische Zusammensetzung in der Reibspur der Zn-Al-Mg Referenprobe (ZM-0) und einer ZnO-beschichteten Probe (Tauchzeit: 60 min, ZM-60).	119

Abkürzungsverzeichnis

CRM	Konfokale Raman-Mikrospektroskopie
NA	Numerische Apertur
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
FE-REM	Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
AFM	Rasterkraftmikroskopie
ToF-SIMS	Sekundärionen-Flugzeitmassenspektrometrie
PoD	Pin-on-Disk
HDG	Feuerverzinkter Stahl
AS	Ammoniumsulfat
AZS	Ammoniumzinksulfat
ZHS	Zinkhydroxysulfat
NR	Nanorods
Nano-ZnO	nanoskaliges Zinkoxid
EP-/AW Additive	Extreme Pressure - / Anti-Wear Additive
Z	Zn-Al beschichtetes Feiblech
ZM	Zn-Al-Mg beschichtetes Feiblech
PLD	Pulsed laser deposition

Abkürzungsverzeichnis

WSD	Wear scar diameter
SG	Schichtgewicht
R _a	mittlere Rauheit

Veröffentlichungen, Vorträge und Patente

Veröffentlichungen in Fachjournalen |

C. Timma, J. Flock, C. Mayer, Growth and tribological behaviour of ZnO-Nanowires on Zn-Al-Mg alloy coated steel sheets – Manuskript in Vorbereitung

C. Timma, T. Lostak, Stella Janssen, J. Flock, C. Mayer, Surface investigation and tribological mechanism of a sulfate-based lubricant deposited on zinc-coated steel sheets – *Applied Surface Science* 390 (2016) S. 784–794

T. Lostak, C. Timma, S. Krebs, J. Flock, S. Schulz, Organosilane modified Zr-based conversion layer on Zn-Al alloy coated steel sheets – *Surface and Coatings Technology* 305 (2016) S. 223-230

Patente |

C. Timma, T. Lostak, Verwendung eines Sulfates sowie Verfahren zum Herstellen eines Stahlbauteils durch Umformen in einer Umformmaschine

Veröffentlichungen, Vorträge und Patente

PCT/EP2015/069018 // Patentanmeldung

C. Timma, T. Lostak, Verfahren zum Herstellen eines Stahlprodukts mit einer Zn-Beschichtung und einer darauf aufgetragenen tribologisch aktiven Schicht, sowie entsprechend beschaffenes Stahlprodukt

PCT/EP2016/050951 // Patentanmeldung

Vorträge und Poster |

C. Timma, S. Janssen, J. Flock, Konfokale Raman-Spektroskopie - Charakterisierung tribologischer Systeme, *140. Vollsitzung des Chemikerausschusses des VDEh 2015*, Düsseldorf // Vortrag

C. Timma, T. Lostak, S. Janssen, J. Flock, C. Mayer, Growth and tribology of ZnO nanocrystalline layers on zinc-coated steel sheets, *Junges Chemie Symposium 2015*, Universität Duisburg-Essen // Vortrag

C. Timma, T. Lostak, S. Janssen, J. Flock, C. Mayer, Surface chemical and tribological investigation of hot-dip galvanized steel sheets coated with a sulfate based layer, *International Conference on Progress in Analytical Chemistry & Materials Characterisation in the Steel and Metals Industries - CETAS 2015*, Düsseldorf // Vortrag

C. Timma, T. Lostak, S. Janssen, J. Flock, C. Mayer, Investigation of solid lubricant films on zinc coated steel sheets by confocal Raman microscopy, *9. Interdisziplinäres Doktorandenseminar 2015*, Berlin // Poster

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all den Menschen danken ohne deren Hilfe und Unterstützung diese Promotionsarbeit in dieser Form niemals zustande gekommen wäre:

Mein besonderer Dank geht an meinen Doktorvater Herrn Prof. Christian Mayer für die wissenschaftliche Betreuung dieser Doktorarbeit und stetige Diskussionsbereitschaft sowie neuer Impulse für neue Untersuchungen. Außerdem bedanke ich mich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Mayer für die freundliche Aufnahme und Eingliederung in den Arbeitskreis. Ich bedanke mich herzlichst bei Herrn Prof. Jochen S. Gutmann zur Übernahme des Koreferats.

Ich danke der thyssenkrupp Steel Europe AG, allen voran Herrn Dr. Jörg Flock, für die Überlassung dieses äußerst spannenden und komplexen Themenbereiches und der Möglichkeit diese Promotionsarbeit in seinem Bereich anfertigen zu können. Mein Dank geht an Herrn Dr. Thomas Lostak für seine stetige Bereitschaft zur kritischen Betrachtung meiner Ergebnisse, wissenschaftlicher und auch unwissenschaftlicher Diskussionen, sowie der allgemeinen Zusammenarbeit der letzten Jahre auf dem Gebiet der Beschichtung verzinkter Stahloberflächen. Mein Dank geht ebenfalls an Frau Dr. Stella Janssen, die mich immer wieder motiviert und neue Ansätze zur Lösung verschiedener Fragestellungen geliefert hat. Natürlich auch für die Möglichkeit an meiner Arbeit noch während des Trainees zu schreiben. Gedankt sei an dieser

Danksagung

Stelle allen Mitarbeitern des Team- und Direktionsbereiches, die mich an jeder Stelle tatkräftig unterstützt haben.

Mein Dank gilt natürlich Frau Stefanie Wierhake und Herrn Dr. Mirosław Giza für die Mitarbeit und Durchführung der XPS-Untersuchungen und anschließender kritischer Diskussionen über die vorliegenden Ergebnisse. Weiterhin danke ich Herrn Reinhard Petzold und Kay Kämmerer in der Zusammenarbeit zur Anfertigung der FE-REM Aufnahmen und Durchführung der EDX-Messungen. Mein Dank gilt weiterhin Herrn Birkenstock für die Überlassung des Tribometers und Möglichkeit zur Durchführung zahlreicher tribologischer Versuche in den hiesigen Laboren.

Ich danke meinen Eltern und meinen Geschwistern, die mich von Beginn des Studiums unterstützt haben und ohne die dieses Unterfangen in dieser Form niemals möglich gewesen wäre.

Mein größter Dank geht an meine wunderbare Freundin Lisa Maria Koch, die mich immer wieder unterstützt, in den letzten Jahren immer wieder aufgebaut und letztlich auch ausgehalten hat. Ohne dich wäre dieses Vorhaben in keinem Fall möglich gewesen! Danke!

Selbstverpflichtungserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel:

Oberflächenchemische und tribochemische Untersuchungen an neuartigen Umformhilfsmitteln für feuerverzinkte Stahloberflächen

selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet habe. Alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen sind als solche gekennzeichnet. Ich versichere außerdem, dass ich die beigefügte Dissertation nur in diesem und keinem anderen Promotionsverfahren eingereicht habe und diesem Promotionsverfahren keine endgültig gescheiterten Promotionsverfahren vorausgegangen sind.

Duisburg, den

Christian Timma

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.